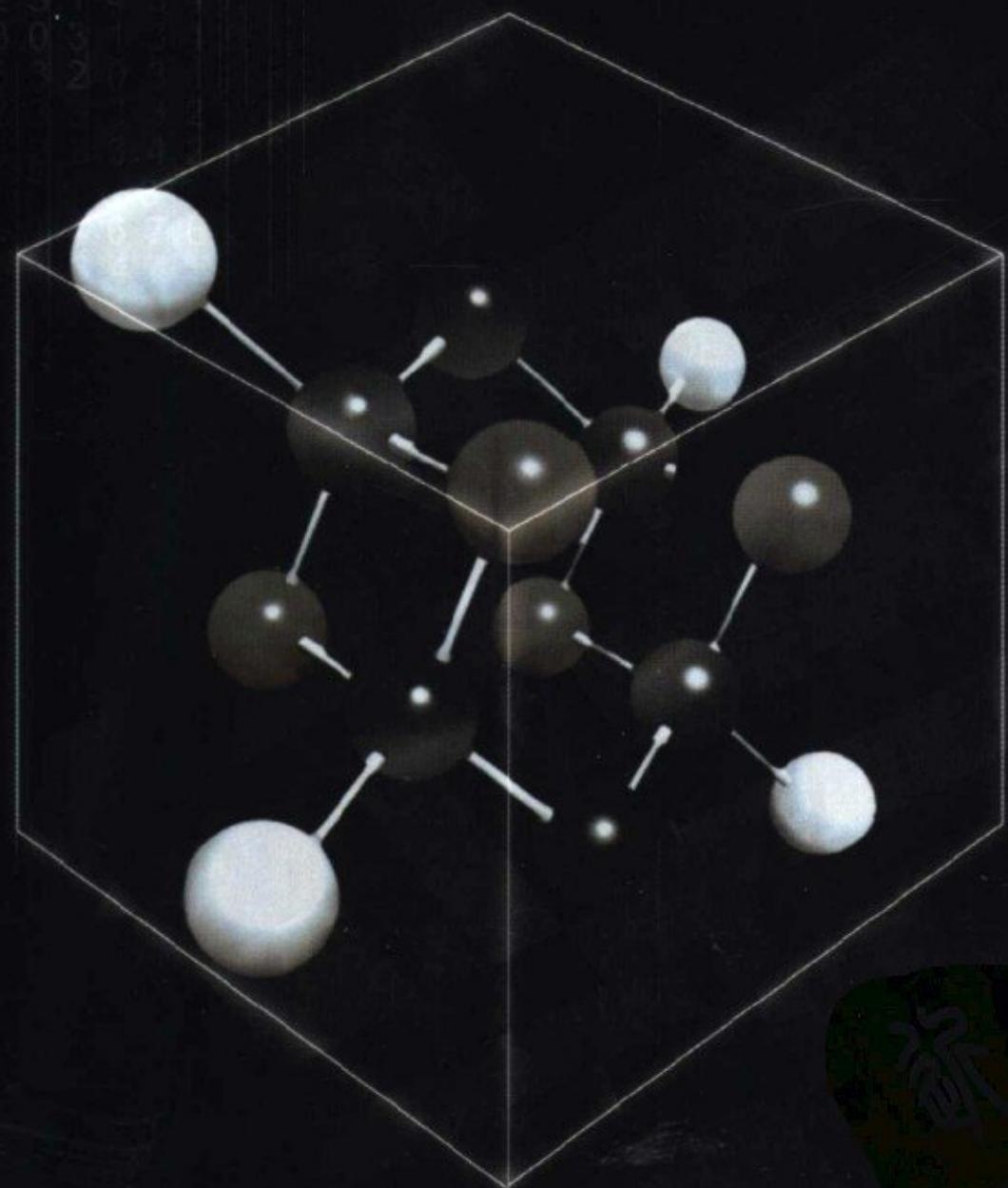


化学简史

世界名著译丛

【英】J.R. 柏廷顿 著
胡作玄 译

HISTORY OF CHEMISTRY
A SHORT HISTORY OF CHEMISTRY



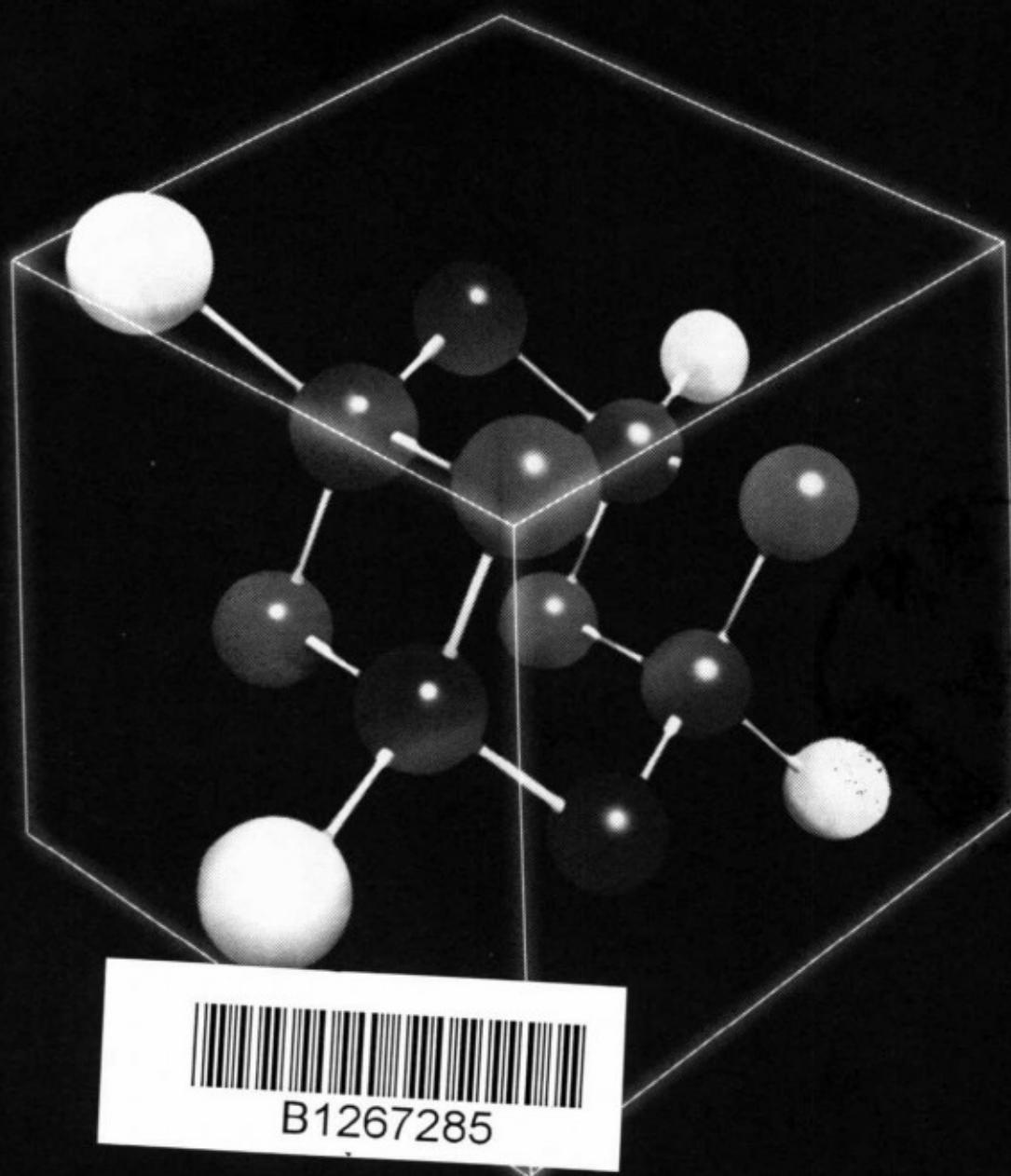
GUANGXI NORMAL UNIVERSITY PRESS

广西师范大学出版社

【化学简史】

世界名著译丛

〔英〕J.R. 柏廷顿 著
胡作玄 译



广西师范大学出版社
·桂林·



ISBN 7-5633-3889-6

9 787563 338894 >

ISBN 7-5633-3889-6/O · 061

定价 39.80 元

图书在版编目(CIP)数据

化学简史/(英)J.R.柏廷顿著;胡作玄译.—桂林:广西师范大学出版社,2003.4

(世界名著译丛)

ISBN 7-5633-3889-6

I. 化… II. ①柏… ②胡… III. 化学史
IV. 06-09

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 061164 号

广西师范大学出版社出版发行

(桂林市育才路 15 号 邮政编码:541004)
(网址:www.bbtpress.com)

出版人:萧启明

全国新华书店经销

发行热线:010-64284815

中煤涿州制图印刷厂印刷

(河北省涿州市范阳西路 21 号 邮政编码:072750)

开本:680mm×960mm 1/16

印张:24.5 字数:331 千字

2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月第 1 次印刷

印数:00 001~15 000 定价:39.80 元

如发现印装质量问题,影响阅读,请与印刷厂联系调换。

PDG

译序

时至今日,化学同其他学科一样,形成一系列越来越专门的学科群,每个人都精通其中一两个领域,而对其他学科却知之甚少。但是,科学的发展及交叉科学的涌现又要求每一位专家学者既能专精一两门,又能对化学有一个总体的认识。而要达成这种总体的认识,学习化学史不失为一条捷径。化学史提供化学发展的来龙去脉、主要的突破、各个分支学科的演化和相互关系,这些也都为未来的发展指明方向。

当然,化学史论著有许多,有的专门,有的详尽,对于一般读者来讲,最好有一本既简明而又权威的著作。幸运的是,化学史的确有这样一本,这就是 J.R. 柏廷顿 (James Riddick Partington) 的《化学简史》。为什么说本书是最好的,关键是著者。J.R. 柏廷顿被公认为 20 世纪最伟大的化学史家。但是,由于化学史研究也像化学一样趋于专门,化学史家未必有能力写出一部好的通史。J.R. 柏廷顿之所以能担此重任,是由于他兼具四种难得的品质:首先,他是一位化学家;其次,他是一位百科全书式的广博学者,不仅对整个化学有全面的知识,对相邻领域也有修养;第三,他是一位著述家,从专门著作、综述到教材,都有论著,真可谓著作等身;最后,也是最重要的,他是一位全面的化学史家,曾经著有四大卷本《化学史》,共几千页,被公认为标准的化学通史专著,几十年内恐怕无人能及。有了这样的作者,本书的分量自不待言。

J.R. 柏廷顿 1886 年 6 月 20 日生于英格兰的兰开夏郡的波尔顿,1965 年 10 月 9 日在英格兰的切郡的威弗汉姆去世,享年 79 岁。

20 世纪初,J.R. 柏廷顿在曼彻斯特大学学习化学。先是在著名化学家阿瑟·拉普沃斯 (Arthur Lapworth) 指导下从事短期的有机化学研究工作,获得“1851 年世界博览会”奖学金。其后,他到德国柏林大学跟随著名物理化学大师、诺贝尔化学奖获得者能斯特 (W. H. Nernst) 研究

气体比热容。1913年,他被任命为曼彻斯特大学化学讲师,仍继续研究。不久之后,第一次世界大战爆发,他和其他人一起为军需部进行战时研究,主要研究水的提纯以及氮的氧化之类的基本问题,这些问题有极大的实用价值,使他后来被封为爵士。战后从1919年到1951年,他任伦敦大学玛丽王后学院化学教授,仍继续研究气体比热容。他在无机化学和物理化学方面的研究誉满全球。

在这期间他出版各种著作,从教材到专著达十几种之多,其中包括《化学学生用高等数学》(1911年初版,1931年第4版)、《热力学教科书》(1913年)、《无机化学教科书》(1921年初版,1950年第6版)、《化学热力学》(1924年,后多次再版)、《水的组成》(1928年)、《碱工业》(1918年)、《氮工业》(1922年,同L.H.派克合著)。他还写过科普著作《日常化学》(1929年初版,1952年第3版)。

20世纪30年代,他的主要研究方向转向化学史,正如权威的18卷本的《科学家传记词典》所述,“他天赋的百科全书式的头脑以及非凡的写作能力”造就了这位最杰出的化学史家。他对从远古到20世纪中的化学史进行了系统而深入的研究。在化学史方面第一部著作《应用化学的起源和发展》(1935)主要研究化学生前史以及古代文明中的化学工艺,为此他搜集了25 000件文献。他的四卷巨著《化学史》(*A History of Chemistry*),第二卷于1961年出版,第三卷于1964年出版,第四卷于1965年出版,遗憾的是在他去世时,第一卷的最后加工没能完成,但第一卷第一部分已于1970年出版。世人对此巨著好评如潮,“这部卓越的著作连同其庞大的文献是绝无仅有的,而且恐怕在很长时期内仍然是史料的独一无二的巨大源泉”。本书——《化学简史》——可以看成是巨著的前驱和大纲。初版于1937年,再版于1948年,1957年出版他生前最后增订版,本书即根据第三版译出。他的整个脉络是传记式而非分专题叙述式的,但庞大的资料使读者不难按专题整理。他的这种方法对于20世纪之前的化学史是非常适当的。因为这样可以全面叙述不同学科、不同专题是如何演化的,利于读者对化学产生整体的印象。

他在化学史方面的成就使他获得许多荣誉,特别是在1965年在波兰华沙及克拉克夫召开的第11届国际科学史大会上获得科学史方面的最高奖——萨顿(Sarton)奖。在1949年到1951年间,他曾担任英国科学史学会主席。

《化学简史》的简明性和权威性无可置疑。这本书的另一大优点是资料极其丰富和翔实。每一章后面的总结和补充加在一起构成一本微型化学史，它完整地提供化学发展的纲要，同时也是相当完备的资料库。当然，他的论述截止到20世纪30年代，其后的化学已经发展为一个极其庞杂的领域，很难按柏廷顿的方式继续撰述下去，看来专科史更适合一些。

对于所有化学学生和教师，《化学简史》都是一本开卷有益的著作。

胡作玄
于北京



第一版序言(摘要)

本书的目的是给化学史作一个简明的综述。波意耳(Boyle)以前的时期,讨论得简短些,虽然我们比通常更突出地讲到范·海尔孟(van Helmont),这是由于他的无可否认的重要性。对于19世纪后期和20世纪化学的发展,我们只是简单地叙述一个概要,并通过少数著名化学家的研究工作来说明。

由于篇幅的限制,除了化学家的小传外,所有的传记材料都略去了;在梯尔顿(Tilden)著的《著名化学家》(*Famous Chemists*)一书中,用去近300页的篇幅只谈论了大约20位化学家,梭普(Thorpe)著的《化学史论文集》(*Essays in Historical Chemistry*)也有类似的限制,在571页的篇幅中只讨论18个题目。在问题的取材方面,我也力图通过仔细地区分小题目,以求达到比过去更适当的均衡。一般化学史大都太侧重于有机化学,现在已经有一些专门的有机化学史的著作;所以我们现在更多地考虑物理化学的重要进展,因为还没有专门的物理化学史。

本书大部分的资料都是从原始材料中选出的。我们所开列的经过挑选的参考资料和大约一百条的简短书目希望有助于读者更进一步探求知识。这些参考资料和书目并不是完备的,似乎不大大增加本书的篇幅,就无法求其完备。

仰赖教科书不能代替阅读原始文献,所以我们希望学生,特别是教师,用参考书中所指出的一些比较重要的原始材料来补充课本的知识。关于化学史方面的书本中所用的材料,在很大程度上,仍然直接地或通过后来的著作取自1843—1847年出版的柯普(Kopp)的经典著作《化学史》(*Geschichte der Chemie*)。后来化学史的研究大大地改变了柯普时期的看法。所以我们企图尽量利用近代学者的研究成果以及最近科学史作者的研究工作。有人曾说过:“正确性,对于历史学研究

范围正如对科学一样的重要,且……在这两方面有着相同的意义”^①;
这可以添一句,达到正确,在这两方面也是同样困难的。

几乎没有例外,伟大的化学家都特别富有一种使我们羡慕和尊敬的个人品质。研究他们的通信或其他更直接的私人文件,往往能使我们去掉由于肤浅的认识而导致的不愉快的印象,譬如说,这句话可以适用于柏尔采留斯(Berzelius)和李比希(Liebig),他们两人都有真正高贵的性格。

本书的观点总是力图客观、公正、不偏不倚,力图摆脱流行的陈词滥调,但这是极难达到的理想。上一世纪的一些著作中有着激烈的争论,有时读者就不免奇怪,这么热烈地讨论那些早已成为过去的学说,是否求得真理的愿望是唯一的动机。1853年,罗朗(Laurent)说:“我是一个骗子,我是一个强盗的老搭档,等等,等等,这一切咒骂只不过是因为把一个氯原子放在一个氢原子的位置上,因为单独地改正了一个化学式。”他讲这个话,只不过说出事实而已。

J.R. 柏廷顿
于密德尔塞克斯,温布莱

^① G. Sarton. *The Study of the History of Science*, Cambridge (Mass.), 1936. 11.

第三版序言

本书第三版，许多地方都有一些微小改动，还重写了若干节，为的是把我和别人的研究考虑进去，其中特别是关于梅猷（Mayow）和拉瓦锡（Lavoisier）的各节。本文中某些部分扩充了，加进更多的材料；还增加了新的一节——近代化合价理论。

J. R. 柏廷顿

于剑桥



本书符号、单位说明

一个符号,如果它代表的相对原子质量与现在所用的不同,则在符号下面画线,并且总是注出其相对原子质量的数值(例如,C = 6; O = 8)。只要是使用通常的符号,那么总理解成是代表现代的相对原子质量。武兹(Wurtz)和凯库勒所用的带横的符号用相当的通常用的符号表示,但柏尔采留斯使用的带横的符号表示“双原子”,即大多数情形是现代相对原子质量的两倍(H = 2, N = 28, C = 24, O = 32, 等等),我们仍用带横的符号表示之。(有些老的英文书,这些符号不带横而是下面画线)个别情形,把符号和化学式改写成为现代的写法,但不常如此,因为化学史教程的目的之一就是传授学生使他们能更容易理解较早的化学文献,在化学的真正实践中,查阅较早的文献的次数要比初学者想像到的远远为多。

本书中使用的一些单位不太规范,但为最大限度地保留历史原貌,正文中未予更正,特在此作一说明:

喱(grain),英美质量单位,1 嘴 = 64.8 毫克;

盎司(ounce),英美质量单位,1 盎司 = 28.35 克;

磅(pound),英美质量单位,1 磅 = 0.4536 千克;

英寸(inch),英美长度单位,1 英寸 = 2.54 厘米。



目 录

第一版序言(摘要)	(1)
第三版序言	(3)
本书符号、单位说明	(4)
第一章 应用化学的起源	(1)
第二章 化学的初期	(11)
第三章 炼金术的传布	(23)
第四章 医药化学	(37)
第五章 燃烧和大气性质的早期研究	(56)
第六章 气体的发现	(76)
第七章 拉瓦锡和近代化学的基础	(102)
第八章 化合比例定律和原子学说	(129)
第九章 戴维、柏尔采留斯的电化学说或二元学说	(152)
第十章 有机化学的初期	(181)
第十一章 取代作用、一元学说和类型论	(200)
第十二章 化合价理论	(226)
第十三章 有机化学的发展	(247)
第十四章 物理化学史	(266)
第十五章 周期律	(282)
第十六章 原子结构	(294)
参考书目	(313)
主题索引	(320)
人名索引	(364)

第一章 应用化学的起源

早期的应用化学

1

化学方法最早应用到金属的提炼和加工以及陶器的制造。这些工艺的实践并没有什么理论基础,但往往有相当的技巧,这反映出人们在长期的实践中对物质的性质有着颇为可靠的了解。综观古代民族的工业活动^①就可看出:希腊和罗马古典时期的技艺,以前被看成是一种高度文明的自发表现,实际上是若干世纪以前,在埃及及美索不达米亚青铜器时代的文化中所通行的手艺的一种衰微形式。很早以前,地中海地区就已经有了文化较发达的民族定居,公元前1000年左右,由于有一个或几个用铁民族的侵入,这地区进入了铁器时代,并且多方面地破坏了世代相传的手艺,但不少最古老的技艺几乎仍以最原始的形式保存下来。譬如,陶工用的材料、工具和新石器时代的人所用的几乎相同。

下面打算简单地综述一下最早期化学技艺的发展。^②

早期的金属知识

在人类历史的初期,还不会使用金属,当时的用具都是石制、角制

^① Partington. *Origins and Development of Applied Chemistry*, London, 1935; *ibid.*, in *Essays... in honour of Charles Singer*, ed. E. A. Underwood, Oxford, 1953, i. 35—46; Warren. *J. Chem. Education*, 1934, xi. 146, 297.

^② Hoefer. *Histoire de la Chimie*, Paris, 1866, vol. I. 给古典时期作了很好的叙述。

² 或骨制的。头一个知道的金属可能是黄金,因为它以天然的金属形式出现在一些河沙中,以其颜色和光泽吸引人们的注意。最早,或许用

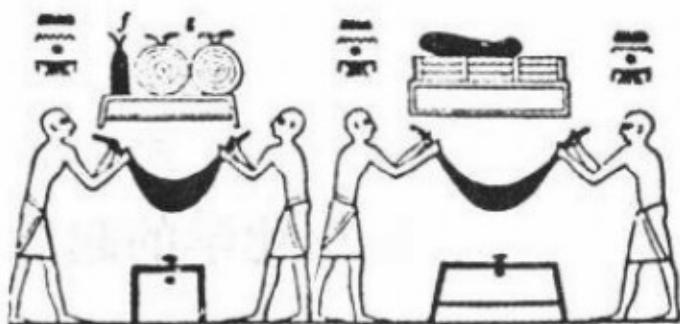


图 1 古埃及淘洗黄金图

淘洗冲积物的办法获得一些小金块(图 1)。黄金装饰品同磨光和加工过的石具遗物曾在一起被发现过,它们属于很早时期,即所谓新石器时代。其次知道的金属或许是铜,有人甚至认为在埃及知道铜比知道黄

金还早。美洲的土著人只要加工天然铜就行,但是埃及人可能用木炭火去还原西奈半岛的孔雀石矿(碱式碳酸铜)才能得到铜。埃及和美索不达米亚的最古老遗物中的铜是以铸件形式出现的,其年代大约在公元前 3500 年。

早在公元前 3400 年(埃及第一王朝)以前,在埃及和美索不达米亚(现在的伊拉克),人们已会冶金了。地中海的克里特岛要稍迟一些。埃及和美索不达米亚都争说自己是冶金的发源地,不过它们说不定都是从其他民族学来的。



图 2 梯格出土的苏美尔的铜制弯刀(大约公元前 3000 年)

³ 美索不达米亚的古老居民苏美尔人(他们可能从远东移居来),早在埃及第一王朝或更早就已有了先进的文化,并擅长冶炼金、银和铜了。迦勒底的乌尔地区有一座大寺塔的遗址,其中发现了早期苏美尔人的金属制品的十分精致的样品。乌尔的遗物中也发现了公元前 3000 年的上等锡青铜的样品,这种合金后来就让位于铜。^①图 2 所示的铜制弯刀、图 3 所示的有精细雕刻的银瓶、图 4 所示的铜牛头和金牛角都是早期苏美尔制品的范例。摩亨卓 - 达罗和哈拉帕等印度河流域地

^① Partington. *Scientia*, 1936, 197.

区也存在着同苏美尔文化极其相似的早期文化。

古代埃及人大概是从西奈半岛的矿石中制取铜的,这种矿石很容易还原成金属,在很早时期就已经被冶炼了。早在公元前3400年以前的前王朝时代,人们就已使用铜了。

图5所示为公元前3000年左右的古埃及铜皿,图6示为稍后期的一些最早的金属物件,其中有一块铁。图7示为铅制的古代小雕像。在早期苏美尔的遗址上也发现过少量铁。

在古老的米诺斯文明中心——克里特岛上的克诺萨斯及其他遗址的遗物中也发现过铜。图3所示为拉格什的统治者恩太美那(Entemena)的银瓶(公元前2850年),带有铜托。图4所示的在瓦弗(Vaphio)出土的漂亮的金杯,被认为



4

5

(巴黎卢浮宫)

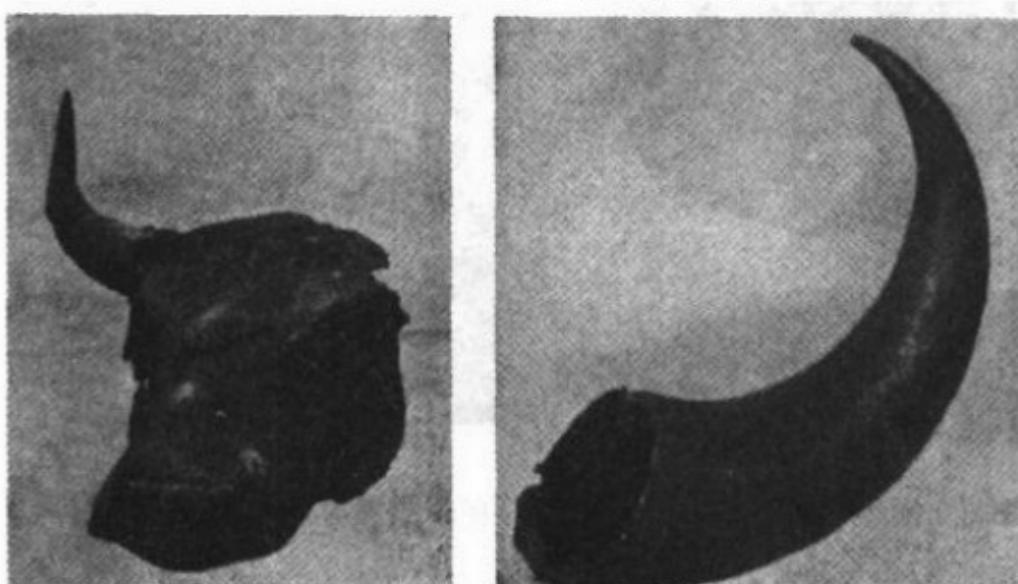


图4 铜牛头和金牛角。阿尔乌巴德山出土,早期苏美尔的,大约公元前3000年。(大英博物馆)

是后期米诺斯文化的原物。图9所示的瓶可以说明米诺斯时代的陶器制造所达到的非常先进的水平。

在迈西尼处的坟墓中发现的大量金器和梯林斯的遗物[包括蓝色铜釉(kyanos)]可以代表希腊本土后期的米诺斯文化——所谓迈西尼文化。这些器物属于公元前1500—前1200年的时期。荷马描述过的迈西尼文化是在开始用铁之前,到了希腊古典时期,才开始用铁。铁



6 图 5 古代埃及铜皿,发现于阿贝都斯(Abydos)[据埃万斯(Evans)著的《克诺萨斯的米诺斯王宫》(Palace of Minos at Knossos)]

的使用是随着新的民族对米诺斯文化的破坏而流行起来的。

有一种和迈西尼文化不同的文化,它可能经过巴尔干北部扩展到多瑙河盆地和匈牙利,特洛伊是这种文化的前哨。“第二城”^①(公元前 2400—1900 年)的青铜含锡量达到 11%。

青铜(铜和锡的合金)的发明是冶金术的一大进步。

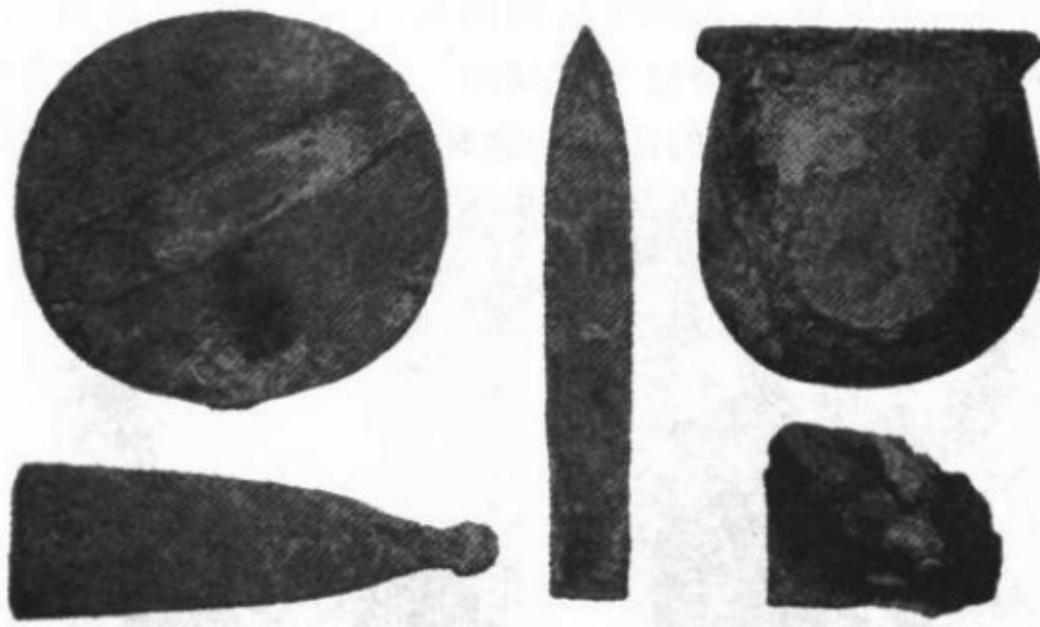


图 6 铜镜、铜制工具和(右下角)在阿贝都斯发现的一块铁(公元前 2700—2500 年)(大英博物馆)

一般来说,青铜的出现要比铜晚,有几个地方差不多同时出现。

从埃及的工艺遗物中可以看出,古埃及人很擅长加工金属。有一些描绘早期金属加工的图画,如图 10 所示的铜加工和图 11 所示的金匠。(以前把图 10 所描绘的当成是吹玻璃的)

埃及最古老的青铜,一般认为是彼特立(Petrie)在美杜姆(Medium)

^① 小亚细亚希萨利克古代居住地据称是特洛伊遗址,上下相连的城市村落共有 12 层,从下起第二层即是“第二城”。——译注



图7 铅制小雕像,埃及出土,第一王朝(公元前3400年)。(大英博物馆)

的第四王朝到第六王朝的遗址上发现的,其年代大约是公元前3000年,不过莫索(Mosso)曾描述过大约公元前3400年第一王朝的坟墓中有一块真青铜。制造这些早期青铜的锡是由哪儿来的,现在这还是问题,因为许多地方都没有锡。有人认为这些最早的锡来自不列颠——卡西特里特群岛(*kassiteros*在希腊文中是“锡”的意思)或者英国的康瓦尔海岸(腓尼基人后来的确从那里用船运过锡)。但或许更可靠的理论^①是,锡来自波斯(伊朗)的德兰吉亚那的矿山,虽然现在那里的确已经没有锡,好像很长一段时期也不曾有过,可是斯特拉波(Strabo)^②在公元7年曾提到这矿山,说不定很早就已采掘光了。



图8 米诺斯的金杯(大约公元前1500年)



图9 米诺斯的彩陶,绘有花、叶。
巴莱卡斯特罗,公元前2200年。
(据埃万斯著的《克诺萨斯的米诺斯王宫》)

① Partington. *Scientia*, 1936. 197.

② 斯特拉波,公元前64—公元21年。希腊地理学家与历史学家。著有《地理学》(*Geographia*),大部分现在还保存。——译注



图 10 埃及的金属加工。上图:用芦管吹火,芦管头用黏土糊上;本尼·哈桑,公元前 1900 年。下图:制造铜瓶;底比斯,大约公元前 1550 年。

埃及和美索不达米亚的青铜有时含铅而不含锡,有时含锑(有些早期的中国青铜就含锑)。有一个公元前 2450 年的苏美尔瓶几乎是纯锑的。

知道青铜和黄金之后不久,在前王朝时期[即在美尼斯王(King Menes)之前,大约公元前 3400 年]^①,埃及人也知道了铁、银和铅等金属。早期的铁很罕见,可能是从外层空间落到地球上的陨石



图 11 埃及的金匠洗涤、熔化和称量黄金。本尼·哈桑,公元前 1900 年。

得到的(因为它含镍)。这种前王朝时期的铁,可以和青金石的念珠串在一起,用来做珠宝装饰品上的珠子。彼特立曾在前王朝的墓中找到过这种项链。在齐奥普斯(Cheops)^②的金字塔(公元前 2900 年)中发现过不含镍的铁工具。早期苏美尔的铁有的含镍,有的不含。公元前 2000 年左右,埃及极少用铁,大约到公元前 1500 年以后才普遍使用铁。

^① 美尼斯王征服下埃及,统一埃及建立第一王朝(此时以前称为前王朝时期),各家对这个年代说法不一致,有人认为是公元前 3200 年,有人认为是公元前 3000 年,本书采用公元前 3400 年,因此以后王朝年代皆以此为准。——译注

^② 第四王朝的法老,一名胡夫(Khufu),此金字塔是最大的金字塔。——译注

这种铁似乎来自在黑海附近的小亚细亚的赫梯人的国土。赫梯人精于冶铁,曾经发现大约公元前 1250 年埃及国王致赫梯国王要求供应铁的一封信的原件以及赫梯国王的回信,回信中答应供给一把“钢”剑,要求用黄金来交换,说“这在我兄弟的国土上同尘土一样平常”! 亚述人从公元前 1400 年左右起,就大量用铁制造工具和武器了。

柏拉图(Plato 公元前 427—347 年)曾提到过在他以前很早就知道,但后来被遗忘的金属 orichalcum,这可能是黄铜,在巴勒斯坦曾发现过大约公元前 1200 年的黄铜;在罗马时期,黄铜已为大家熟知,例如公元 25 年的硬币。斯特拉波在基督公元初年写的一段文字(XIII, i, 56)^①可能是描述金属锌的生产,在塞浦路斯有很发达的黄铜工业。锌的真正样品曾在罗德斯岛(公元前 500 年)、雅典(公元前 4—前 6 世纪)及欧洲其他一些地方被发现过。

玻 璃

埃及人和美索不达米亚人在加工金属的同时也使制造玻璃和有釉陶器或其他类似材料的各种工艺达到完善。埃及的陶工很快就学会用陶轮制作黏土坯模,并且不用开炉而在高大的闭炉中焙烧器皿(图 12)。最早的陶器没有釉,只有淡黄色的彩饰(图 13)。

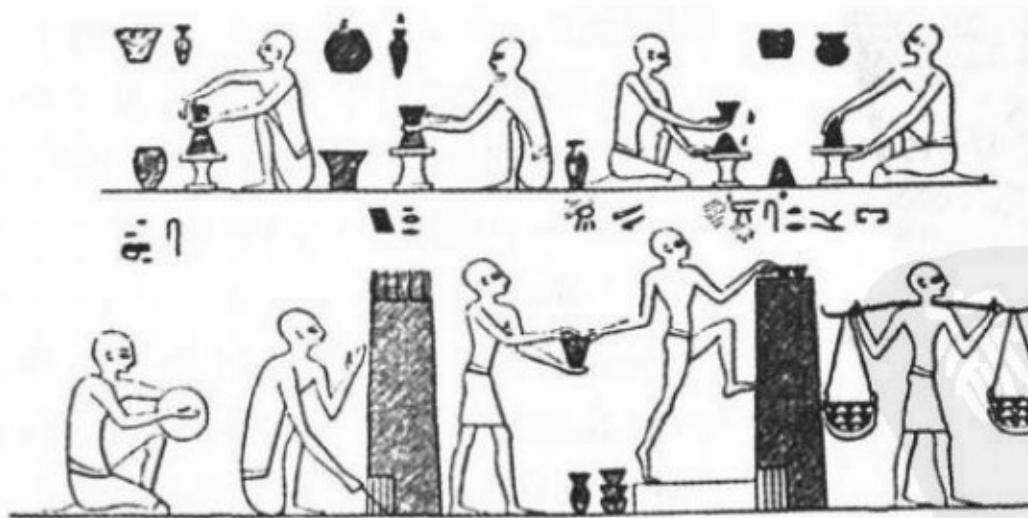


图 12 埃及人制造陶器以及(焙烧陶器的)炉子。本尼·哈桑,公元前 1900 年。

① 指他所著的《地理学》。——译注



图 13 前王朝时代的埃及陶器,上绘有船(?)的图,公元前 3400 年以前。(大英博物馆)



图 14 有釉彩陶像,埃及,第一王朝,公元前 3400 年。(大英博物馆)



图 15 埃及图特摩斯三世的蓝釉玻璃瓶(公元前 1550 年)(大英博物馆)

在埃及,很早就已应用含有铜化合物的不透明的蓝色和绿色的釉(图 14)。彼特立在那夸达(Naqada)发现前王朝时期(公元前 3400 年以前)的淡绿色的真玻璃珠。图特摩斯三世(Thothmes III, 公元前 1550 年)的一个蓝玻璃瓶(图 15)和一些古埃及玻璃现存于大英博物馆。公元前 1370 年左右,在埃及显然已经开始大规模制造玻璃。曾被彼特立发掘的、这个时期的特尔·埃尔·阿马那(Tell el-Amarna)一个玻璃工厂的遗物,差不多把制玻璃的全部过程都显示出来。方法是用钠碱[natron, 是亚历山大里亚附近埃及湖中的碳酸钠, 在圣经英译本中误译为“nitre”(硝石)]和碎石英在坩埚中共熔。在埃及,很早就能制造几乎无色的玻璃了。

埃及的玻璃输出到罗马帝国的所有地区,虽然有些地方也有本地的玻璃工厂,例如在叙利亚,可能在不列颠也有(在沃林顿附近就发现过罗马时期玻璃熔炉的遗迹)。在早期苏美尔的遗址也发现过玻璃,玻璃制造也为亚述人所发展。大英博物馆收藏的一个萨尔贡王(King

Sargon)^①(公元前 700 年)的玻璃瓶,以前认为是埃及制造的,实际上可能是亚述的产品,因为另有旁证说明这个时期的亚述有高度发展的有色玻璃制造业。大英博物馆收藏有公元前 650 年左右的亚述泥板文书,上面记述着一种含铜的蓝色玻璃,叫做 *uqnu*,可当做青金石的仿制品。^②

在埃及,曾把石英、孔雀石、石灰一起加热到 830℃—900℃制成一种深蓝色、组成确定的化合物 $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ (“埃及蓝”),它同钠碱一起可用来做彩陶的蓝釉。蓝玻璃也因含铜而带上蓝色,埃及和巴比伦的一些早期蓝玻璃样品是由于含钴才带上蓝色的。

染 料

第 18 王朝的埃及人从靛蓝植物中制取蓝色染料靛蓝。^③他们一定知道用还原方法把染料制成溶液的流程。罗马人只把靛蓝用作颜料,威特鲁威乌斯(Vitruvius)^④把它叫作 *vitrum*。

价格昂贵的、有名的“太尔^④紫”在远古时期可能由克里特人首先制出,在罗马帝国渐享有盛名,其时它已是腓尼基的产物。它是从海中软体动物制取的,普林尼(Pliny)曾描述过这种造价昂贵的方法。它是二溴靛蓝,现已可以用人工方法制造了。埃及和美索不达米亚还应用许多其他的天然染料,普林尼就描述过在一个浴槽中如何把同样一块织物染成不同颜色的方法,这说明很早就已使用媒染剂(是使染料固着在织物上的金属化合物,往往按照金属基的不同染上不同的颜色)了。圣经中提到过的猩红色的染料是由胭脂虫制取的,所以有“crimson”之名称。^⑤

① 萨尔贡王,即亚述王萨尔贡二世,在位期间为公元前 722—706 年。——译注

② R. Campbell Thompson. *A Dictionary of Assyrian Chemistry and Geology*, Oxford, 1936.

③ 威特鲁威乌斯(Vitruvius, Pollio Marcus),公元前 1 世纪罗马建筑家。著有《论建筑》(*De architectura*)。——译注

④ 太尔为小亚细亚的古城名。——译注

⑤ crimson 即猩红色,这字来自胭脂虫的名称。——译注

总 结

下表表明最古老的几个文明中心在各个时期中,需要用到应用化学的技术来制备的金属和其他材料的出现情况。极罕见的材料括于括号中。

公元前	埃及	美索不达米亚	爱琴等地
4000	前王朝时期 金、银、铅、铜、(铁)、 釉、(玻璃)	苏美尔-阿卡德 拉格什、基什、乌尔 金、银、铅、(铁)、铜、 锡、青铜、釉、(玻璃)	—
3400	第一王朝		
3000	(锡青铜)	铅青铜和锑青铜 (锡 青铜) 金属锑	早期米诺斯 克诺萨斯
2500			铜、金、银、铅、锡青铜 釉 紫色染料
2000	12王朝 (锡)、铁工具	锡青铜流行	迈西尼 玻璃
12 1700~1500	18王朝 锡青铜流行, 锡, 玻璃 工厂, 钴玻璃, 铌蓝, 有 用的铁 埃伯纸草 (药)	有用的铁, 钢武器, 氧 化锡釉, 钴玻璃	赫梯人 黑海区域 (卡迦比)冶铁 梯林斯 铅铜玻璃
1350~1200			巴勒斯坦 锌黄铜 腓尼基人 锡的运输?
1000	努比亚的铁工业, 亚述 铁在埃及流行	亚述铁流行	铁器时代 古典希腊
650		亚述化学的泥板文 书人造宝石	

第二章 化学的初期

四元素学说

元素和化合物的定义所依据的概念,虽然现在看来差不多是显然的,却经过许多世纪的努力才得到。^①

元素的观念,最早清楚地表述在希腊哲学家的学说中。^②泰勒斯(Thales 公元前 640—546 年)认为万物由水生成;阿那克西米尼(Anaximenes 公元前 560—500 年)认为万物由空气生成;赫拉克利特(Herakleitos 公元前 536—470 年)认为万物由火生成。恩培多克勒(Empedokles 公元前 490—430 年)引入事物的四“根”的观念:火、空气、水和土;他还引入使它们结合与分离的两种力量——吸引与排斥。

“元素”(stoicheia)这个词首先为柏拉图所使用,他假定事物都是由无形式的原始物质(或者就是空间)取得“形式”后产生的。每个元素的微细颗粒各有其特殊的形状:火为四面体,空气为八面体,水为二十面体,土为立方体,它们都是用两种直角三角形从空间截取出来的。这些元素可以通过分解成三角形再把这些三角形重新结合起来而使它们按一定比例互相转变。柏拉图对话集《蒂迈欧篇》(Timaeus)包括无机物和有机物的组成的一些论述,这是最原始的化学论著。

亚里士多德(Aristotle 公元前 384—322 年)总结了前辈思想家的理论,发展成这样的看法,即万物都由叫 *hulé* 的原始物质生成,在它的上面可以印上种种不同的形式,形式多得像雕刻家可以从一块大理

① Partington. *Chymia*, 1948, i. 109.

② Robin. *Greek Thought*, 1928.

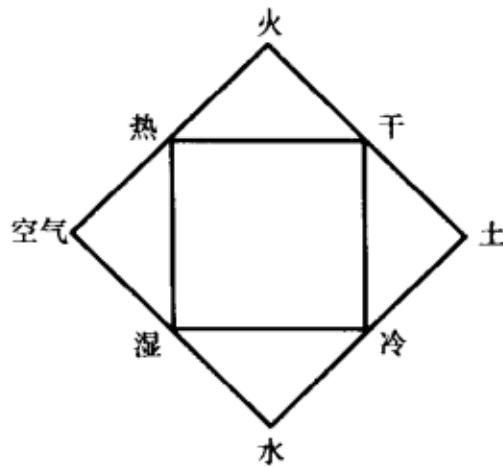
石刻出种种不同的雕像一样,虽然亚里士多德宁愿认为形式是由内部发展起来的,就像有机体的生长一样。他把形式称为 *eidos*,这些形式可以去掉并换上新的形式,因而导致元素蜕变这一观念的出现。¹⁴ 亚里士多德认为物质的基本性质是热、冷、湿、干,他把它们成对地组合,得出所谓四元素,即火、空气、土、水,如右图所示:

由此,水是又冷又湿的东西的典型,火是又热又干的东西的典型,如此等等。他在这四种物质元素之外,又加上第五种(非物质)元素,在以后的著作中称为“第五要素”(quintessence)。这个元素同以太相当。他认为这些元素都是自动地成为土(向下)、水(海洋)、空气(大气)、火以及以太(天空及天体)的。

亚里士多德把元素或“单体”定义为“这样一种物体,其他物体可以分解成它,而它本身不能再分割成其他物体”。他能区别开机械混合、溶液和使性质完全改变的化学变化。他是头一个提到水银[他称为“银水”(chutos arguros)]的希腊人。他说,在容器中蒸发海水,蒸气在冷的盖子上凝结成淡水,并且(错误地)说,用同样方法可以从酒中得到水,可见,他知道最简单的蒸馏方法。他把几种化学手续加以分类,并各取一个特殊的名称。他(遵循柏拉图的见解)认为金属大多是水,还列举出动物和植物的“均质”(homogeneous)部分,这样就构成一部原始的有机化学。他的学生提奥夫拉斯托斯(Theophrastos 公元前 372—288 年)所论述的植物和矿物更加完备一些。

¹⁵ 四物质元素学说一直到 18 世纪末期都被认为是正确的;一直到 19 世纪末,以太都还被当成是光传播的媒质;许多这样的基本观念都来自古希腊。

帕加莫斯的伽伦(Galen of Pergamos)把亚里士多德的学说用到医学上。他认为四元素在身体中表现为四种体液(血液、黏液、胆汁、黑胆汁),它们在健康的身体中处于平衡状态[这种观念溯源于阿那克萨哥拉(Anaxagoras 公元前 450 年)],疾病是由于某种元素占优势引起,可以通过如上图所示的相对的元素治愈。



古典时期的化学知识

在古典时期,人们就已经知道一些化学物质,像铜、铁、锌的氧化物,明矾,铁和铜的硫酸盐,砷和汞的硫化物,植物和动物的产物(包括染料),等等;这些物质和一些化学操作法像金属和合金的加工,用金的水银溶液(汞齐)镀金,以及金和银的提纯,在狄奥斯库瑞德(Dioskurides 公元 60 年)、大普林尼[Pliny the Elder 公元 23—79 年,有名的《自然史》(History of Nature,共 37 卷)的作者]^①和伽伦的著作中曾被描述过。我们发现甚至在这些人之前,提奥夫拉斯托斯已经描述过一些简单的化学操作,例如,铅白(希腊文,psimuthion)的制造:“把铅放在盛浓醋的陶器中,一般经过十天左右,铅上就长上一层锈,这时他们就打开器皿,把锈刮出来,然后再把铅放在醋中,一再重复这种刮削手续,一直到所有的铅都变成锈为止。把刮下来的锈研成粉末再和水一起长时间地煮沸,最后,沉积在容器底下的就是铅白”[《石论》(Treatise on Stones)]。这种手续描述得非常确切。

普林尼这样描述水银的制造:“他们把 minium(西班牙产的辰砂)放在一个陶器中,陶器周围用黏土封好,其上放上一口铁锅,锅上盖上另一个封好的罐。在陶器罐之下,生上旺火,并且不断地鼓风。放出来的蒸气经过循环,最上层的器皿会出现露珠,把这些露珠擦去,它流动如水但颜色似银。”这个原始的升华或蒸馏过程的描述是有缺点的,

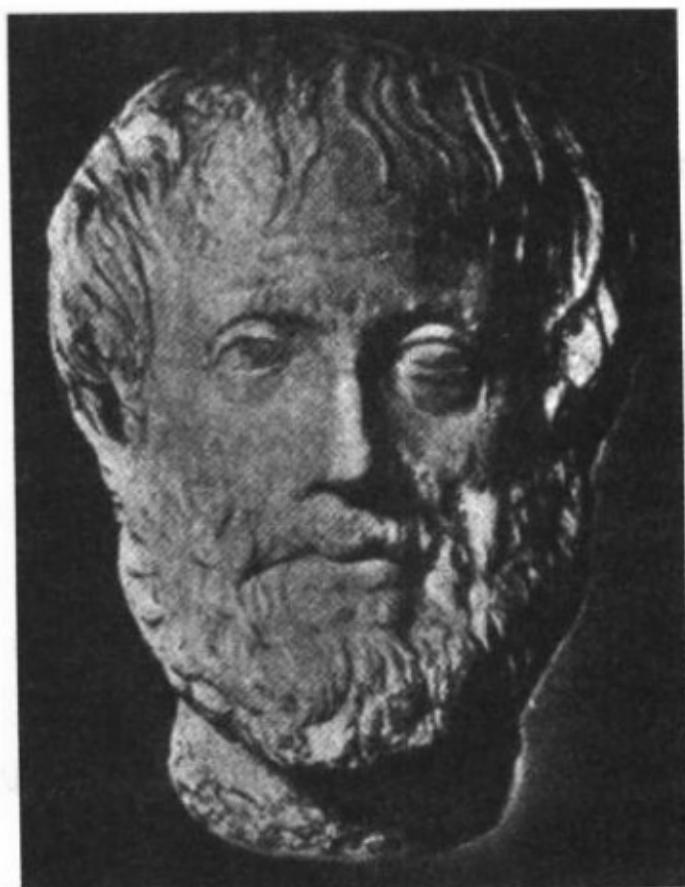


图 16 亚里士多德(公元前 384—322)

^① K. C. Bailey. *The Elder Pliny's Chapters on Chemical Subjects*, 2 vols., 1929—1932.

无疑这是普林尼从一个他自己还没理解清楚的作者那儿抄来的。

可以料想,这些方法会引起学者的兴趣,虽然,他们建立理论时确实也提出实际操作,但似乎只有少数人实地去做实验,并且,在罗马帝国(除了埃及以外)并不怎么尊重自然科学的研究。那里的加工贵金属的最精巧的手艺,似乎很长一段时期是由僧侣或者寺院中的专门工匠培植起来的,而实践的传统也是一代一代地传下去。

17

化学纸草

上面叙述的这类埃及秘方构成了有名的莱顿纸草的内容。莱顿纸草是 1828 年在埃及底比斯的坟墓中发现的,现保存在莱顿博物馆。同样的纸草的另一部分送到斯德哥尔摩,所以称为斯德哥尔摩纸草。纸草是在公元 300 年左右用希腊文写成,其上记载的秘方可能从更古老的埃及原始材料中抄来。它可能是一个制造伪金的匠人的记录本。莱顿纸草的秘方的主要内容是仿造金和银的合金,这种合金的古埃及名称是 asem(希腊名称是 elektron,罗马名称是 electrum),它被当成一种金属;另外还有合金与包金物的制造方法,这些东西可以“充当”贵金属,甚至“比真的都好”(简直是现代的技巧)。斯德哥尔摩那部分纸草(图 17)主要是论述宝石、贵重染料及其仿制品。无疑,照原作者看来,贵金属、宝石及价值昂贵的染料的仿制品绝不是真的。我们引一段莱顿纸草的记载就可以说明这种看法:

“把金和铅研成粉末,细如面粉,以 2 份铅对 1 份金混在一起,用胶调和,用这种混合物把铜环盖满,然后加热。重复几次直到这环带上颜色。很难检查出它是赝物,因为试金石给出纯金的标记。加热耗掉了铅而不是金。”^①

图 17 所示的斯德哥尔摩纸草上的秘方可翻译如下:

“把 2 克孔雀石、2 克天青石、130 毫升男童尿及 180 毫升牛胆汁溶液混合在一起,放在一个罐中。把 24 块单块重 0.27 克的石块全部放

^① 完全的译文见 Berthelot. *Introduction à l' étude de la chimie des anciens et du moyen âge*, Paris, 1889; 也可参见他著的 *Origines de l' alchimie*, Paris, 1885; 莱顿及斯德哥尔摩纸草的英译见 Cayley. *J. Chem. Education*, 1926, iii. 1149; 1927, iv. 979.

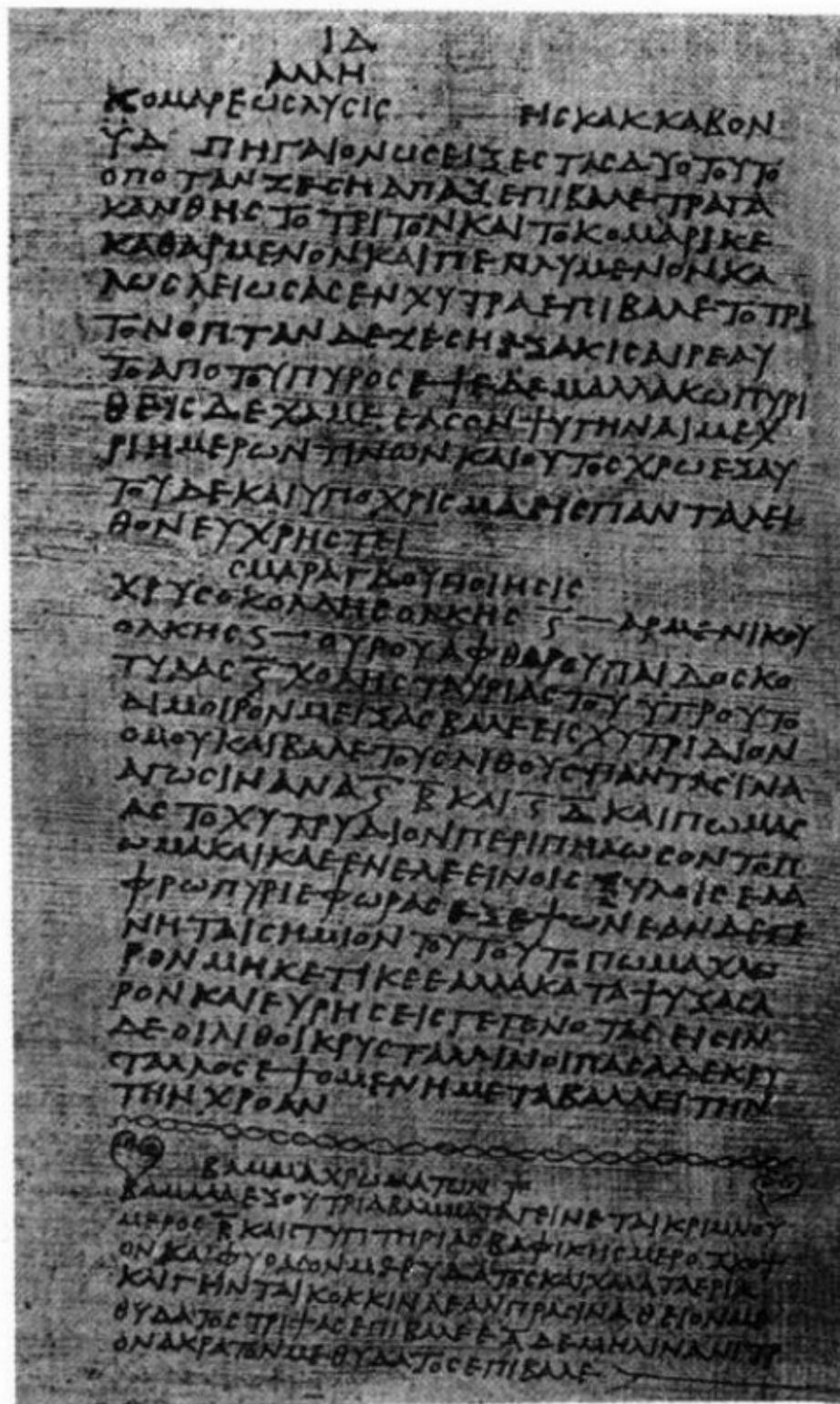


图 17 斯德哥尔摩纸草(公元 300 年)的一页。这页中间一段的秘方是讨论“绿玉的制造”,即仿造法。

在罐中。盖上罐盖,再在罐的周围封上黏土。在橄榄木烧的文火上加热 6 小时。当你看到盖变成绿色,不要再加热,而是令其冷却,然后取出石头,你就会发现它们已经变成绿玉。”¹⁹

在秘方中还谈到用铜化合物的氨溶液使石头或者岩晶、沸石或一些其他的多孔石上色的方法。波意耳(Boyle)提到,像这样的方法,有一些到 17 世纪在意大利还在应用。

亚历山大里亚

一般都认为,化学在基督纪元初年起源于埃及的亚历山大里亚城。亚历山大里亚城是亚历山大大帝于公元前 331 年在尼罗河口建立的。

亚历山大里亚的居民很复杂:有本地埃及人,还有希腊人、叙利亚人及犹太人,但其文化本质上是希腊文化。亚历山大里亚有一座谢拉比斯神庙、两个图书馆和博物馆(或大学),后来又有圣马克基督教堂和 500 英尺高的著名的灯塔。其中一个图书馆,据说藏书 70 万册,不幸在公元前 47 年被火焚毁,另一个图书馆在公元 389 年也被毁。

在博物馆中,人们主要从事古典文学、哲学、数学和医学的研究。其中有许多著名之士,在罗马时期到亚历山大里亚的学校中去学习,这对于一个医生来说被认为是必不可少的。

在亚历山大里亚,两股知识的潮流相遇并以独特的方式融合在一起。一方面存在着古埃及的冶金、染色、玻璃制造的工艺技术,另一方面是古希腊的哲学思想,这些思想那时已经经历过许多变化,融合进来许多东方的神秘主义因素。柏拉图的学说已变成埃及哲学家普罗提诺(Plotinos 204—270)倡导的新柏拉图主义了。他认为万物发源于“太一”,像一道光线一样,通过心智和灵魂的阶段,最后消灭在物质的暗区中。基督公元初几个世纪,诺斯替教派也成长起来,普罗提诺以后,希腊哲学堕落为神秘主义、神秘教和幻术了。在这种关于物质的性质的理论观点的影响下,各种技艺以及贵金属、宝石及染料的仿造和伪造,仿佛逐渐采取一种新形式,结果成为造金(Chrusopoīa)或造银(Arguropoīa)的“神”术或“圣”术(θεῖατέχνη; θεῖον,也当硫磺讲)了。这里面包含着化学的萌芽,在最初四个世纪里,大量的可靠而实用的化学知识产生出来了。

化学的起源

一直到基督纪元开始时,还没有什么证据说明在欧洲和近东,化

学已经出现。如我们所知,技术家知道一些化学操作,但他们的知识是经验性的。“化学”这个词首次见于罗马皇帝戴克里先(Diocletian)在公元 296 年发布的一张告示,告示中命令焚毁(亚历山大里亚)埃及的关于 chēmeia,也就是制造(即仿造)金银的书。这张告示是苏伊达(10 世纪)从古代文献中得知的。报告这事的希腊作家用的字是 $\chi\eta\mu\alpha$,但这不是希腊字,像是从埃及的本地名称派生出来的,普鲁塔克(Plutarch)在他的著作《埃西斯和奥塞瑞斯》(*On Isis and Osiris*^①,约在公元 100 年写成)谈到埃及这个国家时说把它称为 chēmia 是因为埃及的土壤是黑色的。^②埃及的铭刻中用过这字的象形字体也证实这种说法。这个名词可能当“埃及手艺”讲,但绝没有“黑术”(像称呼魔术)的意思。 $\chi\eta\mu\alpha$ 这名词还出现在现存威尼斯的圣马克教堂的一份希腊文手稿中,它大约是在公元 950 年从潘诺波里的左世谋斯(Zosimos of Panopolis 公元 3 世纪)的著作中抄来的。

化学技艺通常归诸希腊的神赫尔美斯·特里斯麦基斯托斯(Hermes Trismegistos),这个名字在“hermetically sealed”[相当于古书中的“Hermes his seal”(密封)]这种辞句中仍然保留着。诺斯特教派把他作为所有智慧之源泉,事实上这正如他的古埃及的原型——托特(Thoth)是学问与书记之神一样。

早在公元 1 世纪,就存在关于“神术”的希腊文论著。最早的论著是德谟克利特(Democritus)的,这位德谟克利特可能是普林尼提到的博乐的德谟克利特(Bolos the Democritus),但肯定不是原子论的奠基者、著名的老哲学家阿布德拉的德谟克利特(Democritus of Abdera)(见 165 页)。德谟克利特的著作中的合金和仿造染料的秘方和莱顿纸草和斯德哥尔摩纸草上的很相像。辛内修斯(Synesios)给这书作了评注。大约同一时期,犹太女人玛丽(Maria the Jewess)发明了一些实际操作方法和装置,她描述的蒸馏装置(the ambix)和升华装置(the kerotakis)如图 19 所示。最多产的作家是左世谋斯,他的 28 卷著作用他“姊姊”提奥塞贝雅(Theosebeia)的名字发表。奥林皮奥多洛斯(Olym piodoros)给左世谋斯的著作写过评注。最晚的作家是斯梯藩诺斯(Stephanos),他是 7 世纪的拜占庭的宫廷哲学家。²¹

① Osiris 是埃及主神,Isis 是主神之后。——译注

② 古埃及人自称其国为 Kmt,意即黑土。——译注



图 18 伪托德谟克利特的著作的拉丁文译本的扉页。(真正出版日期是 1572 年)

籍,其中有许多在我们的希腊文字典中查不出的技术符号和术语,一份手稿中的这种字实际上有一本小字典那么多。他们往往用许多奇怪的名称和词句来掩盖原文的意义,例如把硫磺和石灰乳共煮制成的多硫化钙溶液称为“圣水”($\thetaέαον υδωρ$)或“蛇胆汁”,这种试剂同金属有很强的相互作用并且有一股强的硫化氢气味——左世谋斯说,想动用它时,最好捏着鼻子。后来炼金家常用这种“隐名”。有些希腊名词是技术术语,当我们想用文学词汇去查这些奇妙的希腊字的意思就正如只靠标准英文辞典去读高等化学专著的现代读者一样没有用处。

这些著作中也包括许多我们往往说成是“隐晦的神秘主义”的东

希腊的化学著作存于圣马克教堂的手稿中,若干较晚的著作藏在巴黎及别处。其中一部分的拉丁文译文在 1572 年出版(图 18)。荷费尔(Hoefer)^①清楚地认识到其重要性,发表了希腊原文的摘要,贝泰罗(Berthelot)发表了几乎全部的原文,并附上法文翻译。^②

左世谋斯的著作仿佛是总括许多早期著作的一部化学百科全书,其中包括化学的装置与实验的许多有趣的描述和插图,但也收进一些有心理学兴趣的神秘材料,包括某种非凡的“视觉”。

亚历山大里亚的化学

埃及的亚历山大里亚的希腊文著作是现在所知最早的化学书

^① *Histoire de la Chimie*, Paris, 1842.

^② *Collection des anciens alchimistes grecs*, 3 vols., Paris, 1888—1889; 参见 F. Sherwood Taylor. *Journ. Hellenic Studies*, 1930, vol. 50. 109; *Chemistry and Industry*, 1937, vol. 56. 38.

西。这无疑是作者努力运用最新的、最好的哲学思想(即新柏拉图主义)的结果,当时在亚历山大里亚这种思想似乎是对科学感到有新的兴趣的出发点。

占星学的研究和化学的研究以下面的方式联系在一起:在所谓“交感”的基础上,可把金属和行星联系起来。这想法的来源可追溯到古迦勒底,但后来被新柏拉图主义者所发展。

在威尼斯的圣马克教堂里存有一份古代(10世纪)手稿,列有下面一张表:

金 属	行 星	符 号
χρυσός	金	Ἥλιος 太阳
αργυρός	银	Σεληνή 月亮
μολύβδος	铅	Κρούος 土星
ηλεκτρός	金银合金	Ζεύς 木星
σιστρός	铁	Ἄρης 火星
χαλκός	铜	Αφροδίτη 金星
κασσιτέρος	锡	Ερμῆς 水星

这些符号都是行星的符号。其中没有提到金属水银(亚里士多德已经知道水银),而把金属锡指定给行星 Hermes(水星)。后来的表中,符号 **☽** 和 **☿** 指定给金属水银,锡指定给木星来代替 electrum,这时已知道 electrum 是金和银的混合物。在古老的表中,归属的变化很值得注意,上表最后一行是塞尔苏(Celsus)所记录的[为公元 200 年左右的奥里津(Origen)所引录]它们是“米斯拉之梯(ladder of Mithra^①)”的七级的材料。圣马克手稿中的这张表和奥林皮奥多洛斯引自普洛克洛斯(Proklos)(公元 5 世纪)所记录的表是完全一样的。

希腊的化学著作中包括一些在著述中第一次出现的有趣的实用化学知识,以及许多化学装置图(图 19)。其中操作有熔化、焙烧、溶解、过滤、结晶、升华,特别是蒸馏(以前未曾提到过);加热方法包括用活火、灯、沙浴、水浴等。老化学史家把这些化学实践知识几乎完全归诸阿拉伯人,实际上阿拉伯人是从现在我们谈到的这些出处得到这些知识的。阿拉伯的名词 alchemy 只不过是亚历山大里亚的希腊字

① 米斯拉是古代波斯的光明与真理之神。——译注

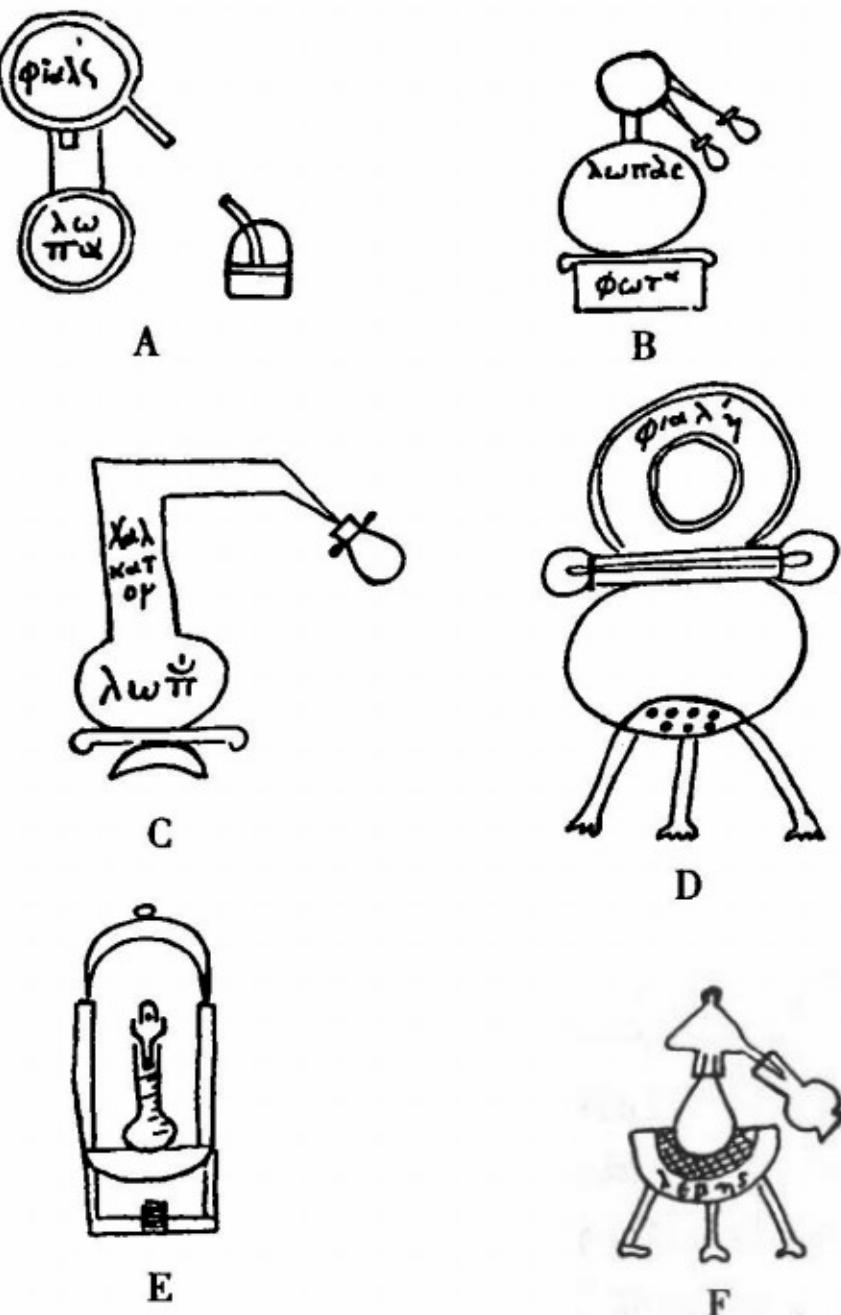


图 19 化学仪器装置图

抄自巴黎国立图书馆中收藏的左世谋斯和其他人的希腊文手稿。这些仪器的希腊文名称在字典中查不着。A、B、C、F 表示蒸馏装置, Ambix 后来称为 Alembic(蒸馏釜), 在手稿中把它的下部称为 lopas, 把上部称为 phiale。它们有时用灯(phota)有时用沙浴(如图 F)加热。D 是一个 Kerotakis 或升华装置, E 为在沙浴上加热 phial 的装置, C 是个铜制蒸馏釜。

chēmeia 加上阿拉伯文的定冠词 al 为字头而已。

亚历山大里亚的著述的主要特色在于: 莱顿纸草中描述的伪造方法现在成了把贱金属名副其实地变成黄金的方法了。这方法就是用各种化学药品使铅和汞“改变颜色”, 以及用砷使铜变成白铜(看成是

一种银)。后来阿拉伯人把这种蜕变剂叫 aliksir(灵丹)——或许来自希腊字 *ξέριον* (xerion), 意即防腐撒布剂或化妆品, 欧洲炼金家把它称为哲人石或 tincture(改变颜色的药剂)。这种想法是基于砷、水银、硫磺有显著改变金属颜色的效果, 在当时这是颇为合理的。

左世谋斯把物体和精气 (*πνεύματα*, pneumata) 区别开。所谓物体, 他通常是指金属; 所谓精气, 他是指“某些物质由于其特殊性质是看不见的”, 他把精气理解为砷、硫磺、水银的蒸气, 它们能同金属进行强烈的相互作用。这些精气可以由于亲和力 (*συγγένεια*, sungeneia) 与物体结合, 也可用适当的方法把它们重新释放出来。²⁴

左世谋斯以及抄袭他著作的阿拉伯作者, 也把精气叫“蒸气” (*νεφέλη*, nephelē) 或“烟” (*αἴθαλη*, aithalē), tutia 这字原是氧化锌的老名称, 出自波斯文 dudhā “烟”这个字, 因为用木炭焙烧锌矿可放出白烟。左世谋斯把燃烧石灰石生成生石灰解释成石灰石从火中吸取一种精气所致。看来, 亚历山大里亚的化学家们已经十分接近于气体的认识。²⁵

他们常常把蜕变的操作同上色过程作对比; 四种“原”色是黑色 (和原始物质, 有时和铅相联系)、白色 (银)、黄色 (金银合金)、红色 (黄金)。老哲学家赫拉克利特说: “自然追求对立的东西, 它从对立的东西中产生和谐, 而不是从相同的东西中产生和谐……如同画家把白色、黑色、黄色和红色混合在一起, 造成与原物相似的东西来。”

希腊和埃及的炼金术士的基本学说之一是“万物即太一” (*έντὸ πᾶν* ^{hen to pan}), 这象征地表示为一条蛇口衔其尾盘成一圆圈 (表示宇宙)。左世谋斯把这学说归诸老哲学家朱梅斯 (Chumes), 朱梅斯说过: “太一即万物, 万物赖太一而生。”这种思想表示物质的终极统一性, 几世纪以来成为炼金术最高指导原理, 这里面也包含真理的重要因素。

化学的起源处于古典学术和哲学的发展之外, 在基督纪元最初几世纪的希腊和罗马的作家没有提到这个题目, 似乎化学除了其发源地埃及以外不为人所知, 即使在埃及, 化学的研究也限制在狭小的范围内。化学的一个组成部分来自希腊哲学, 但其他大部分有着分散的、颇不确定的起源。在化学后来一段时期的发展中, 即在君士坦丁堡的拜占庭时期, 它失掉了自己的实验特征。²⁶

后来对炼金术的广泛而普遍的兴趣是撒拉逊文化^①的产物,它拯救古埃及和希腊文化,使其免于消亡。这时化学又成为实验性的学科。因为欧洲最早知道的一些著作都是阿拉伯著作的拉丁文译本,所以就认为炼金术起源于阿拉伯人,而这时期的希腊著作就被遗忘了。

① 欧洲人对回教阿拉伯文化的称呼。——译注



第三章 炼金术的传布

阿拉伯的化学

阿拉伯人征伐的胜利(包括公元 640 年征服埃及在内)使这个生气勃勃、富有好奇心的民族有机会接触希腊(或爱琴)文明的遗产。在他们的统治下过活的希腊、叙利亚和波斯的学者都积极地把希腊的书籍翻译成阿拉伯文。^①这些书籍包括哲学著作(特别是亚里士多德的著作)和医学著作,但也有炼金术的著作(现在只存有阿拉伯文译本)。7 世纪末,就已经存在一些这方面的著作,但在下一世纪,通过公元 762 年阿拔斯朝的哈里发(Abbasid Caliphate)建立的巴格达新城,“希腊和其他古代学术的伟大洪流开始注入阿拉伯世界,并给自己披上了阿拉伯的外衣”^②。

这些翻译往往是根据景教派的基督教徒译的古叙利亚文(即神学阿拉米亚文)译本重译的。景教派因被指责为异端而从亚历山大里亚教会中分离出来,他们特别有助于把科学知识传播到中近东及远东。有些炼金术著作的古叙利亚文译本,特别是左世谋斯的著作,现在还保存着。^③图 20 表示古叙利亚文本中的一些插图以及一份后期阿拉伯的原稿中的一张插图。不妨把这些图同图 19 的图比较一下。

这时,化学在埃及的发展已经有 500 年以上了,但因为这方面许多知识是通过阿拉伯文著作的拉丁文译本(大都是公元 1100 年左右起,在西班牙进行翻译的)重新到达欧洲,所以长期以来错误地认为阿

① O' Leary. *How Greek Science passed to the Arabs*, 1948.

② E. G. Browne. *Arabian Medicine*, Cambridge, 1922.

③ Berthelot. *La Chimie au moyen Âge*, 1893, vol. ii.

28

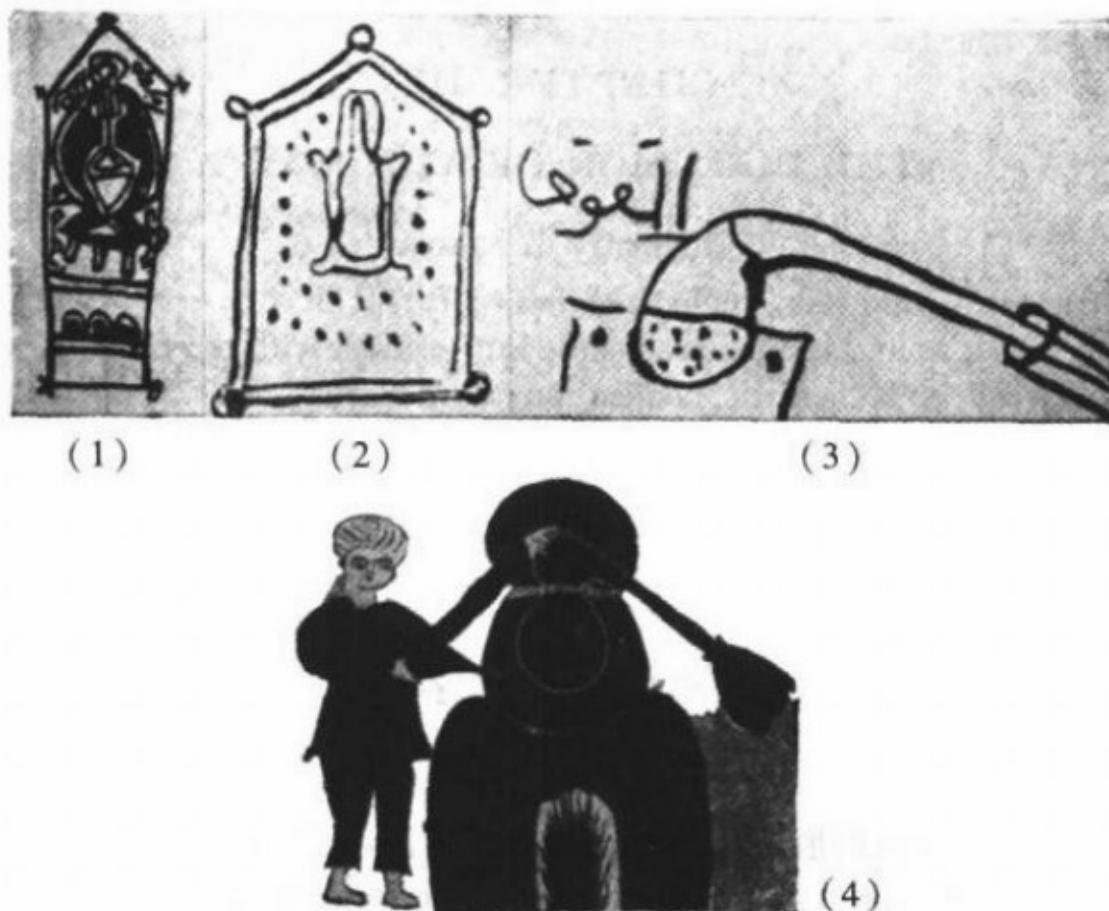


图 20 化学装置图。

(1)蒸煮的装置。(古叙利亚文手稿)(2)小室中蒸煮的装置。(古叙利亚文手稿)(3)曲颈瓶与接收器。(古叙利亚文手稿)(4)大英博物馆收藏的一份比较现代的阿拉伯化学手稿中一页插图。

拉伯人是化学的创始者。

发展阿拉伯^①化学的学者主要是:贾比尔伊本·海扬 (Jābir ibn Hayyān 约 720—813), 他在哈里发阿伦·阿尔·拉希德 (Harun al-Rashid,《一千零一夜》中有这人) 治下生于巴格达; 以及阿尔·拉齐 (al-Rāzi 866—925), 一般叫他拉西斯 (Rhases), 波斯人; 还有一个炼金术的批判者——伊本·西那 (ibn Sīnā), 一般叫他阿维森纳 (Avicenna 980—1036), 出生在布哈拉附近。贾比尔曾一度被认为是一部归诸给伯尔 (Geber) 的拉丁文著作的作者, 但没见到它的阿拉伯文原本, 因此现在认为这部著作是在相当迟的时期, 可能在公元 1100 年, 才做出来。这是一部系统的论著, 对金属的性质和化学操作法都有清楚地叙述。贾比尔^②的阿拉伯文著作包括一些实验的描述, 但是大部分都是

① Holmyard. *The Great Chemists*, 1928; Partington. *Ambix*, 1938, i. 192.

② Berthelot. *La Chimie au moyen Âge*, 1893, vol. iii.

神秘的：最近的看法^①是这些著作要比贾比尔晚，并且是伊斯玛里教派的宗教宣传品。

阿尔-拉齐（拉西斯）显然是个熟练的实用化学家，但他主要是作为医生而知名。他的论炼金术的书《秘密中的秘密》（*Secret of Secrets*）已被茹斯卡（Ruska）翻译出来（Berlin, 1937）。奇怪的是，其中相当详尽地描述了某些物质，却在拉西斯的亲笔医学著作《要点》（*Continens*）中只字未提。他把矿物体分成六类，这扩充了左世谋斯早先的分类：

1. 物体：各种金属。
2. 精素：硫磺、砷、水银及硇砂。
3. 石类：白铁矿，镁氧，等等。
4. 矶类（普林尼已知）。
5. 硼砂类：硼砂、苛性钠（钠碱）、草木灰。
6. 盐类：食盐、苛性钾（钾碱），“蛋盐”（可能是硝石，中国用来造烟火）等。

阿维森纳写的《医典》（*Canon*），其拉丁文译文曾被长期引用。他是拉丁文的论炼金术著作《论灵魂》^②（*De Anima*）名义上的作者，但这书很可能是后来在西班牙据阿拉伯原文编纂而成的著作。它曾被罗吉尔·培根和阿尔伯特引用过。在他的一本亲笔著作中，阿维森纳对蜕变的可能性表示怀疑，并且说改变金属的种不是炼金家力所能及的事，他们只不过仿制金和银而已。

贾比尔和阿尔-拉齐倡导一种新的化学学说，这个学说的萌芽在亚里士多德的《气象学》（*Meteorology*）中就有了，那就是：金属由水银和硫磺组成，并在地中由它们生成。这个学说发表在一部百科全书上，它约在公元950年由秘密会社——“巴斯拉的纯正兄弟会”（*Brethren of Purity*）的会员根据希腊原文的古叙利亚文译本扩大编纂而成的一部著作。美索不达米亚和中国的知识可能通过哈兰（Harran）直接传给阿拉伯人并且并入阿拉伯的炼金术中。^③

30

① P. Kraus. *Mémoires Présentés à l' Institut d' Égypte*, Cairo, 1942—1943, vols. xlii—xliii; Meyerhof. *Isis*, 1944, xxxv. 213. Holmyard. *Proc. Roy. Soc. Med.*, (Hist. Med.), 1923, xvi. 46; *Endeavour*, 1955, xiv. 17.

② 有中译本，《论灵魂》，伊本·西那著，北京大学哲学系译，商务印书馆，1963。——译注

③ Partington. *Nature*, 1929, vol. 120. 158.

印度的化学

公元前 1000 年左右的梵文《吠陀》(Vedas)^①中, 提到五种元素(并没有认为它们是物质的组分): 土、水、空气、以太(或空间)和光。《梨俱吠陀》(Rig-Veda) 中提到金、银、铜、青铜、铅, 可能还有铁和锡。《奥义书》(Upanishads)^② (公元前 900—500 年) 肯定提到铁。亚历山大进入印度是在公元前 327 年。巴克特里亚王欧忒德摩斯 (Eutbydemos 公元前 235 年) 时的硬币由含镍 20% 的铜合金铸成。在罗马时期, 印度的货物到达过亚历山大里亚。

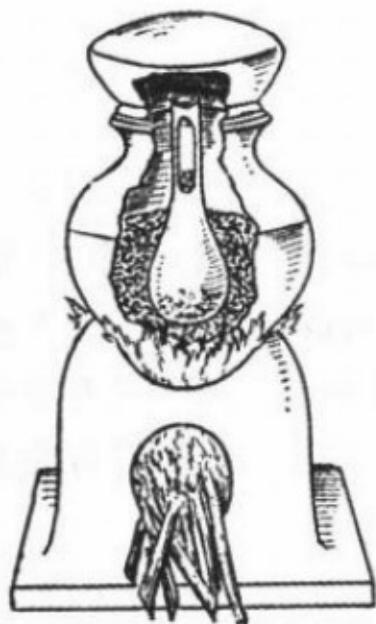


图 21 仪器(印度化学手稿)

古代印度的医学著作有: 鲍威手稿 (公元 4 世纪) 和归诸阁罗迦 (Caraka 大约公元 100 年) 和妙闻 (Suśruta 大约公元 200 年) 的著作, 这两人现存的著作是 6 世纪的本子。这些著作中包含有金属化合物的描述: 鲍威手稿及阁罗迦著作中提到过一次水银, 妙闻的著作中提到过两次。在《利论》(Arthashastra)^③ (公元前 4 世纪, 但改动过) 中, 有关采矿、冶金、医药、烟火制造术、毒物、由发酵制成的酒、糖等都有详细叙述。妙闻提到过黄铜, 查拉克及妙闻都谈到过锌。用蒸馏法制取锌见于公元 1100—1150 年的著作, 在《味宝集论》(Rasaratnasamuccaya 公元 1200 年) 中有详细叙述, 这可能起源于印度。印度生产优质铁, 著名的德

① 《吠陀》(直译是知识, 智慧) 是神的颂歌和祷文的文集, 有《梨俱吠陀》、《沙磨吠陀》、《夜柔吠陀》、《阿闼婆吠陀》四部。写作年代通常认为在本书所说公元前 1000 年以前。

——译注

② 《奥义书》, 音译为《邬波尼煞县》, 是印度各派哲学著作文集, 共有 200 多种, 最早原著有十种, 其年代各家意见不一。——译注

③ 《利论》, 又名《政事论》或《治国安邦术》, 乔底利耶所著, 这本书对孔雀王朝初期的政治、经济、军事、社会生活各方面情况有详尽的描述。(有人认为作者就是旃陀罗笈多的首相阿那伽。)——译注

里铁柱,重 6.5 吨,由锻铁(不是铸铁)造成,建造于公元 415 年。钢,包括 wootz(印度钢铁),出现于公元前 7—6 世纪的坟墓中。印度很早就有硝石工业。阇罗迦和妙闻以及阿马拉(Amara 6—8 世纪)的著作中都提到酒精,可能是后人添上的。阇罗迦和妙闻描述过固态苛性碱(能区分钾碱和钠碱)、六种金属的锈(氧化物)以及铁和铜的不纯的氯化物和硫酸盐。

归诸迦毗罗(Kapila 约公元前 550 年?)的数论派哲学,认为有一种原始物质[prakriti(自性)],五种精细的元素[tanmātras((五)唯)]:声、触、色、味、香(气味),由这五种生出五种粗糙的元素[mahābhūtas((五)大)]:以太(空)、空气(风)、火、水、土,依上述顺序从一到五包含精细的元素。每种天然元素以不同的比例包含所有五种粗元素。佛教认为有六种元素:土、水、火、气、以太和意识,用从一椎体(以太)截出的形状作为其符号表示:新月形(风)、三角形(火)、圆形(水)、方形(土);还有原子,它并非永恒的,而是“存在的一瞬间的火花”。

原子理论出现在归诸于蹇拿陀(Kanāda,公元前 500 年?)的胜论派哲学体系中,从公元前 2 世纪起在佛教和耆那教的著作中得到发展。原子(anu,“小”;后来 parāmanu,“绝对小”)是不灭的,球形的,比日光中最小的尘埃小六倍。原子有颜色、味道和气味(因此不同于希腊的原子),原子首先结合成对,然后形成更大的原子对的集合体。以太充满空间,是声音的原因。

印度炼金术(Rasasiddhi,“水银的知识”)^①从公元 8 世纪开始,此时佛教变成为阴神崇拜(Tantric)的宗教(也为中国西藏所信奉)。在印度炼丹术(Mercury system)中认为服用水银制剂是超于轮回转世系之外的一种方法,当他活着时,可使服用者解脱。早期的炼金家之一名叫那伽曷树那(Nāgārjuna 公元 700 年或 850 年)。其他炼金家还有潘丹贾利(Patañjali)、纳拉哈利(Narahari)、约梭哈拉(Yasodhara)、哥柏尔·克里希那(Gopal Krishna)及瓦格巴达(Vaghbata)。有人认为《味海》(Rasarnava 约公元 1200 年)提到过无机酸,无机酸最先明显地出现在 16—17 世纪的著作中。沙拉迦得哈拉(Sāṅgadhara)的著作(不晚于 13

^① P. C. Rāy. *History of Hindu Chemistry*, 2 vols., Calcutta, 1902—1909; B. Seal. *The Positive Sciences of the Ancient Hindus*, London, 1915; R. N. Bhagvat. *J. Chem. Education*, 1933, x. 659; Rāy, *ibid.*, 1948, xxv. 327; A. B. Keith. *Indian Logic and Atomism*, Oxford, 1921; Partington. *Annals of Science*, 1939, iv. 245.

世纪)讨论过水银制备,描述过化学操作法。阿尔比鲁尼(Albiruni 公元 973—1048 年)发现印度人不特别注意炼金术,关于炼金术只能得到很少的消息:“我只听到他们谈到过升华、焙烧、分析和云母上蜡(他们称为 talaka),所以我们猜他们喜欢用无机的方法。”

32

中国的化学

《易经》据称是周文王(约公元前 1200 年)所著,其内容包括由长短线组成的八个不同的符号的隐晦的“经文”以及以后诸家的注解。其中引入阴和阳,阴和阳的原义或许就是暗和明、雌和雄,后来就代表了所有的对偶关系,并且进入科学和医学的理论中。究竟把它们看成物质流体抑或是宇宙力量还不能肯定,据后来有人说,阴和阳作为两仪是由“太极”产生的。

周朝(公元前 722—221 年)的《书经》把水、火、木、金、土称为“五行”,通常称为“五元素”,这早在公元前 350 年就提到了。它们彼此可以在一个永不终止的循环圈上互变,据说它们从阴和阳产生,这里的土包括所有的土和石,金包括所有金属,木包括所有植物。后来这五个元素还同地区、味道、气味、颜色、季节、身体各部分、动物、植物等联系在一起。早在基督纪元初年,希腊的四元素说随着印度佛教也传到中国。

中国的青铜大约出现在公元前 1300 年,铁大约出现在公元前 500 年。中国人有效率很高的风箱,在汉朝(公元前 202—公元 221 年)就已经大量加工铸铁了。早在西方应用铸铁以前,中国就已经用铸铁制造许多东西(包括大炮在内)了。早期的中国青铜含有锌,白铜是一种铜镍合金,大约公元前 250 年已由混合矿石熔炼制成,至少早在 7 世纪就已利用铜矿和锌矿炼出黄铜(输石)^①,在 8 世纪用把铜暴露于锌的蒸气中的方法来制黄铜。《天工开物》(1637)中叙述炼锌的方法:把矿石和煤放在坩埚中一起加热,直到金属凝结在盖上,其中的插图见图

^① 输石(t'ou shi):《演繁露》云:“世有输石者;质实为铜;而色如黄金,特差淡耳。”按输石即黄铜,古之黄铜以铜加锡为之,锡愈多则色愈淡,淡色者称为白铜,宋以后以锌代锡,铜色愈黄。——译注

22; 中国的锌在 17 世纪就输出到欧洲。公元前 150 年左右就知道水银,《本草纲目》(1578)中描述了水银化合物,还提到在元朝(1260—1368)就已经初次进行酒精的蒸馏了。公元 100 年左右可能开始造纸,公元 600 年左右开始生产瓷器。中国很早就知道硝石,在西方还不知道火药时,中国就已经用火药制造烟火了,其应用可推到公元 1150 年以前。

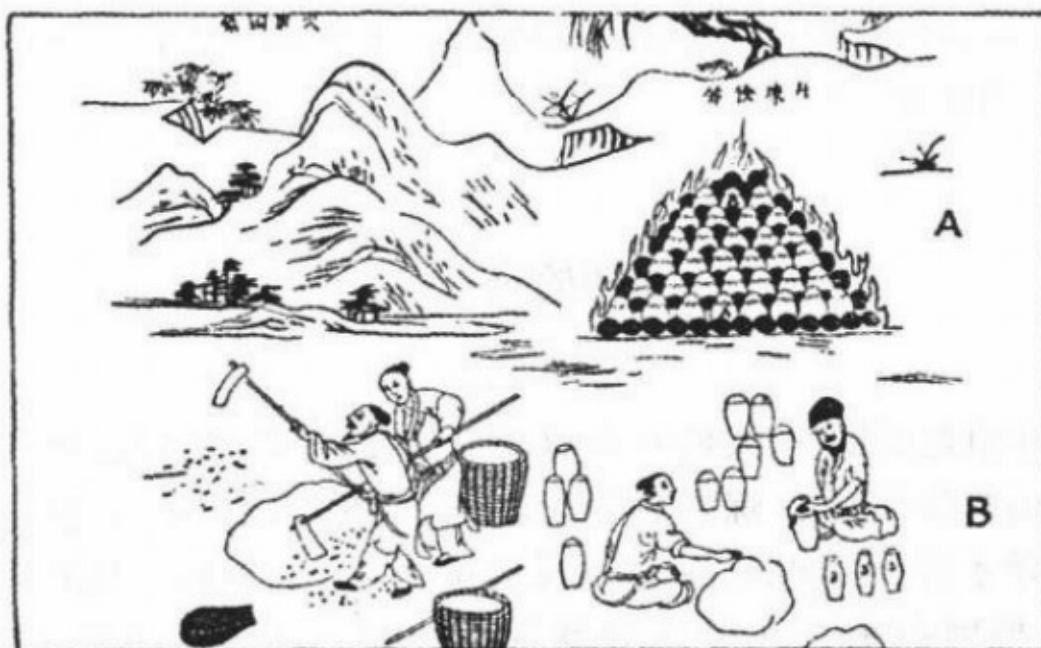


图 22 中国古代炼锌图

中国的炼丹术^①随着后来道教的发展而兴起,道家原是老子(约公元前 350 年)倡导的哲学,但后来被门徒大大地修改了。最早的道家的道是“存在的终极原因”。遵照道家的原则修身的人可以长寿。

从汉武帝(公元前 140—86 年)的皇子刘安(或淮南子)开始,后来的道家退化成秘密教派了,其中聚集大批方士和炼丹家,炼丹由此成为道教的主要目的之一。得丹者可以不死,可以升天,可以变成另外的形状,一般说能现奇迹。早期中国炼丹术制取“长生不老药”的要比点石成金的多。

^① A. Forke. *World Conception of the Chinese*, 1925; O. S. Johnson. *Chinese Alchemy*, 1928; Waley. *Bull. School Oriental Studies*, 1930, vi. 1; T. L. Davis et al., *Isis*, 1932, xviii. 210; 1933, xix. 524; 1938, xxviii. 73; 1939, xxx. 236; *Proc. Amer. Acad. Arts and Sci.*, 1935, lxx. 219; 1939—1940. lxxiii. 97, 371; 1941, lxxiv. 287; *Harvard J. Asiatic Stud.*, 1942, vii. 126; 1945, ix. 23; 1946, x. 186; W. H. Barnes. *J. Chem. Education*, 1934, xi. 655; 1936, xiii. 453; M. Chikashige. *Alchemy and other Chemical Achievements of the Ancient Orient*, Tokyo, 1936; Dubs, *Isis*, 1947—1948, xxxviii. 62; Spooner and Wang. *ibid.*, 235.

专门讨论炼丹术的最早的中国经典是魏伯阳的著作。他谈论许多“阴”、“阳”和“道”，也谈一些化学操作（像结晶），描写得活灵活现。^①

中国最有名的炼丹家是道士葛洪（公元4世纪），他的炼丹术著作现在还存在。据说他的思想和印度的瑜珈哲学体系非常类似。他主要从事于制造“真丹”，把“真丹”和金子一起服用，身体可以保持不朽。植物燃烧后变成灰烬，但丹砂（辰砂）受热产生水银，如果再进一步加热，又重新变成辰砂^②。葛洪说，如果把丹放在热火上，“须臾成黄金；金成者，药成也”。^③

欧洲的炼金术

在中世纪的欧洲，人们并不知道希腊关于“神术”的论著（其中包括化学的初步知识）。炼金术的知识是通过在西班牙进行的阿拉伯著作的翻译才到达欧洲的。西班牙是撒拉逊文化与欧洲文化的接触点，并且是把阿拉伯文化传送到欧洲的主要中心。迈克尔·斯科特（Michael Scot）1217年在托勒多进行翻译，后来在腓特烈大帝的宫廷供职，他写有炼金术方面的书，但归在他名下的《论炼金术》（*De Alchimia*）可能是伪托，这本书中有一些进行蜕变的秘方。^④公元1140年，柴斯特的罗伯特（Robert of Chester）译出阿拉伯的炼金术著作的最早的拉丁文译本，一些伟大的经院学者逐渐对炼金术发生兴趣。

阿尔伯特（Albertus Magnus^⑤ 1193—1280）看出炼金术是一种伪科学。罗吉尔·培根（Roger Bacon 1214—1292）相信炼金术。阿尔伯特对炼金术进行（反对的）批判之后，经院学者对此失去兴趣，于是炼金术主要靠那些浪迹欧洲，寻找富有的保护者的“术士”或“炼金家”去培植和发展了。在1250年到1500年这段时期中所写出的大量的关于炼金术的著作，大都十分难懂。炼金术士是艺术（图23）和文学中爱用的形

① Partington. *Nature*, 1935, vol. 136. 287.

② 见葛洪，抱朴子，内篇，金丹卷第四，“而丹砂烧之成水银，积变又还成丹砂”。

——译注

③ 葛洪，抱朴子，内篇，金丹卷，第四。——译注

④ J. W. Brown. *Michael Scot*, 1897; D. W. Singer. *Isis*, 1929, xiii, 5; Thomson, *Osiris*, 1938. 523.

⑤ 阿尔伯特又称为伟大的阿尔伯特，一般史家认为他是砷的发现者。——译注



35

图 23 炼金术士奥斯塔德(Ostade)的画的一部分(国家画廊)

象。在乔叟(Chaucer 1345—1400)的作品和本·约生(Ben Jonson)的剧本《炼金术士》(*The Alchemists*)(1610)中,都对这种人加以批判。

炼金术士设想的蜕变的实验有:在空气中焙烧贱金属矿石——方铅矿(硫化铅),铅生成时有强烈的硫磺气味;把铅在灰皿或骨灰造的盘子中加热,铅烧掉以后,可得到一点儿银。如把黄铁矿(外表看来有点像黄金的黄色矿物)与铅共熔,铅用灰皿烧掉以后,剩下微量的黄金。自然,这里的银和金原来就存在于矿石中。把钢刀片浸在蓝矾(硫酸铜)溶液中,显然逐渐转变为铜。

后来的炼金术的故事常是骗人的。有一种引起蜕变的方法是,用中空铁棒填满金粉,用蜡封住,去搅拌坩埚中的原料。另一种骗人的方法是取一个一半铁一半金的钉子,用黑墨水涂满,然后浸入一种液体中,搅拌,洗掉黑色以后,浸入液体那一部分明显地变成金的。还有一种方法,取一个用白色的银和金的合金造的硬币,浸在硝酸中,当银溶解后,一半硬币显然变成金的。这样一些硬币现在仍收藏在博物馆中并且已经被分析过。

有一些有趣的、古老的、关于蜕变的叙述,据说蜕变还是当着以德孚众望的证人的面进行的。^①

早期欧洲的炼金术著作

1193年(或1206年),阿尔伯特出生于巴伐利亚的贵族家庭里,他在巴黎求学,加入了多密尼克教团。^②他在科隆和巴黎讲课,1260—1262年是腊梯斯本的主教,后得到教皇的准许辞去圣职,使他能致力于研究工作,他在1280年死于科隆。阿尔伯特撰述了大量著作——最后一版有38卷——大都讨论神学、物理学和自然史,其中大量引用亚里士多德的著作,但也加上一些新材料。他的《论矿物》(*De Mineralibus*)包括化学和炼金术的章节,其中他把炼金术称为“天才与火的卑下的结合”。他知道炼金术士的骗人勾当,他说过,他曾试验过他们的金(ego expririri feci),虽然它在火中能耐六七次燃烧,但终于被烧掉并化为灰烬。他引用阿维森纳的真正著作中的名言:种是不能蜕变的。但是此处和《论灵魂》中的“蜕变是可能的”的论述显然互相矛盾引起了他困惑,《论灵魂》现在归诸阿维森纳,但可能是伪托。归诸阿尔伯特的著作《论炼金术》(*De Alchimia*)(其中描述熔化的苛性钠等),后人可能添改过,但可能是根据一个真正原本写的。

托马斯·阿奎那(Thomas Aquinas 1225—1274)——阿尔伯特的最有名的多密尼克教团弟子,在他自己真正著作中,讨论用炼金家的金子来支付是否合法,他说,如果金子是真的,那就合法,因为他认为可能是这样。归诸阿奎那的炼金术的著作多半是伪托的。³⁷

波末的芬森(Vincent of Beauvais 1190? —1264),另一个多密尼克教团教士,在他编的百科全书——《自然鉴》(*Speculum Naturale*)中有很长的一节论炼金术,大部分来源于——正如阿尔伯特的知识一样——阿拉伯著作的拉丁译文。阿尔伯特、托马斯和芬森对化学并未作出独创的贡献,但是他们研究炼金术说明了当时杰出的经院学者和教士对炼金术极感兴趣。

① Thomson. *History of Chemistry*.

② Partington. *Ambix*, 1937, i. 3.

罗吉尔·培根

罗吉尔·培根生于萨默塞特郡伊利彻斯特,时间可能是1214年。在他还很年轻的时候,就进入牛津大学学习,后来取得牛津大学的硕士(M.A.)学位[他说那时还没有神学博士学位,虽然后来人家都叫他为Doctor Mirabilis(神秘博士)]。后来,可能是1236年左右,他到巴黎大学研究及讲课,受到经院哲学的全面的教育。1247年他加入圣方济教团。他后来的经历很不清楚;1247—1257年这段时期中有些时候,他可能在牛津,1268年以后他在巴黎居住过许多年,在这儿结识墨里库尔的彼得(Peter of Maricourt)(论磁石的著作的作者),使他对实验科学变得深感兴趣。他对圣方济教团教士和多密尼克教团的著名人物(像阿尔伯特和托马斯·阿奎那)的批评使培根失宠,据说1277年他入狱,一直到1292年,据编年史家约翰·陆斯(John Rous)说,他死于1292年,“高贵的博士罗吉尔·培根于公元1292年的使徒圣·巴尔那巴斯节(6月11日),葬于牛津的圣方济会”,另外的记载说他死于1294年。1550年左右写书的累朗(Leland)不好意思地说(pudel dicere):培根的著作放在图书馆,没人注意并遭到毁坏,有一些仍未发表。

培根在1267年说,他在前十年中总共花掉2 000利未(约合10 000英镑)用于买书、买仪器、请助手和“同智者交朋友”,据说,“他在更秘密的地方,有时是(牛津的)郊外进行”炼金术的实验。17世纪,包里球(Borrichius)曾指出他认为是培根住宅的所在地。38

培根把炼金术分为:(a)思辨的,即论述从元素生成物体,和“亚里士多德和拉丁著作家所不知道的”各种金属、矿物、盐等(他认为这些知识来自阿拉伯人);(b)操作的,教导如何人工制造比天然更好的东西(包括黄金)和用蒸馏、升华等方法制造有效的药物。早在巴拉塞尔士(Paracelsus)之前,培根就强调过,医学应该使用化学提供的药物,并且他了解化学是在物理学(亚里士多德意义下)和生物学中间的科学。

在他的《第三著作》(*O pus tertium*)中有一节专讲炼金术,这部著作作为培根撰述的大百科全书的一部分在1268年送给教皇。不幸,教皇在这年死去,其继任者是培根的对头。



图 24 罗吉尔·培根(?)与一个学生

培根在他的著作中描述过火药,(或许从中国途经阿拉伯传到欧洲)当时渐为欧洲所知。他谈的火药是由七份硝石、五份木炭、五份硫磺组成,因为硝石太少所以效果不好。一些归诸培根的关于炼金术的著作已经出版,^①其中之一是归诸阿维森纳的《论灵魂》的摘要。无疑,培根做了许多化学实验并且充分认识了化学的重要性。

威兰诺瓦的阿那德

威兰诺瓦的阿那德 (Arnald of Villanova) (生在法国或西班牙) (1240—1311) 是蒙彼利埃的医生,他著有几种医学著作,有些炼金术著作也归诸他。他描述过酒精的蒸馏,并把酒精用在医药上,他还强调化学药物在医药上的重要性。据说,他曾在阿维农为教皇普尼法八世做过人造金。他的关于炼金术的主要著作,现在批评家认为是真的,《哲学花园》(Rosarium philosophorum) 和《花中之花》(Fols florum) 的旧手稿现在还保存着。

^① *De Arte Chymicæ*, Frankfurt, 1603; *Essays*, edit. A. G. Little, Oxford, 1914.

拉蒙·陆里

拉蒙·陆里 [Raymund Lully (Ramon Lull)] 1232 年左右出生于马约喀, 他是一位学者及热狂的传教士 [有最著名的博士 (Doctor illuminatis-simus) 之称], 1316 年, 在北非海岸的布日亚殉教。他是异教徒, 没有被罗马教廷追认为圣徒 (不同于托马斯·阿奎那以及近来被追认的阿尔伯特)。他的真正的著作 (大都用卡塔洛尼亚文写的) 批判了骗人的炼金术, 但有大量炼金术的著作也归到他的名下, 因而引起了许多讨论。这些著作很可能是在他死后不久由他的学派 (陆里派) 的成员写的。据说, 1332 年 (他已经死了多少年了!) 他在伦敦塔附近的圣·凯萨林教堂中为国王进行一次蜕变。在归诸陆里的炼金著作 [即《论自然之秘密》(De Secretis Naturæ) 和《遗言》(Testamentum)] 中, 描述用精馏方法和用碳酸钾 (酒石盐) 脱水来制备几乎无水的酒精; 也描述硝酸和王水。第一个发现无机酸的人现在不清楚。圣方济教团僧人维塔·丢·富尔 (Vital du Four, 死于 1327 年) 描述过把硝石和绿矾 (结晶硫酸亚铁) 一起蒸馏制备硝酸的方法。(他没有引用 1150 年以后的权威的著作。) 罗吉尔·培根不知道硝酸, 这可能在他之后才发现, 但究竟是穆斯林的炼金家还是欧洲炼金家发现的, 就不得而知了。显然在 16 世纪之前, 还不知道有硫酸和氢氯酸 (见 42 页、49 页)。⁴⁰

技术著作

莱顿纸草和斯德哥尔摩纸草所代表的古代技术秘方和惯例在下列著作^①中延续下去: 《上色法》(Compositiones ad tingenda) (大约公元 800 年)、《飨巾一角》(Mappæ clavicula, 有 10 世纪和 12 世纪的两种本子) 和僧正提奥菲陆斯 (Theophilus the Priest 约 1075) 的《百艺概要》

^① 见 Berthelot. *La Chimie au moyen Âge*, 1893, i; Hime. *Origin of Artillery*, 1915; Partington. *I-sis*, 1934, xxii. 136; T. L. Davis and Chao Yun-Ts'ung. *Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences*, 1943, lxxv. 95.

(*Diversarum artium schedula*), 这些著作都谈到颜料等。12世纪的《飨巾一角》有一个最早知道的制酒精处方。希腊人马克(Marcus Græcus)著的《火之书》(*Liber ignium*) (13—14世纪的手稿)有另外的特色, 其中描述纵火混合物和火药, 似乎根据阿拉伯(而非希腊)原著。曾在君士坦丁堡用过的“希腊火”显然不是含硝石的混合物, 而是含石油醚的纵火剂。



医药化学

虽然还没有一个炼金术士能成功地把贱金属蜕变成为黄金或制出长生不老药,但为此目的所做的大量工作却在另一方面开花结果,导致许多新物质的发现,例如,酒精、无机酸和许多金属盐类。16、17世纪,另一派化学家,所谓医药化学家(也就是药物化学家)兴起,他们企图应用化学来制备药物和解释生物体的各种过程。巴拉塞尔士(Paracelsus)是这一派的奠基者;他相信哲人石及长生不老药。

巴拉塞尔士

提奥弗拉斯图斯·保巴斯特·封·荷恩海姆(Theophrastus Bombast von Hohenheim)^①,一般叫他巴拉塞尔士,1493年生于瑞士的艾恩济德耳恩,他的父亲是移居瑞士的德国医师(有开业执照),他教他儿子医学和一点矿物学和化学。然后,巴拉塞尔士漫游欧洲研究采矿、医学和炼金术。他在意大利的费腊腊城取得医学博士学位,并于1527—1528年被任命为巴塞尔的医学教授。他用德文讲演,^②并且不留余地地批评古代及当代的医学。波尔哈维(Boerhaave)讲过一个故事,说他

① Titley. *Ambix*, 1938, i. 166; Partington. *Nature*, 1941, cxlviii. 332.

② 当时大学授课一般用拉丁文。——译注

第一次上课时,他把伽伦及阿维森纳的著作同硫磺及硝石放在黄铜盘子中一起烧掉,并且表示愿它们的作者也处于同样境地。他和一个牧师会会员争吵,因为他用三粒小药丸(*tres murini stercoris pilulas*)治好那人的风湿病,而牧师会会员拒绝为此支付大量报酬,这就使巴拉塞尔士遭到羞辱,于是,他被迫离开巴塞尔。他一生的其余时间都是在浪迹欧洲中度过的。他企图改革医学的大志未获成功,他同时代的医生及他的大多数学生对他的教导表示轻蔑。在巴塞尔公共场所贴示出来的对他的下流攻击和他不得不在蒙受耻辱时逃走,这些,都在他的性格上留下不可磨灭的痕迹。据说,他常常是醉醺醺的,花费他大部分时间在酒馆中陪着农民,和衣躺在地板上睡觉。他的仆人奥包林努斯(Opörinus)讲他醉时口述著作,如果不是这样,那就很难找到更好的解释来说明他的大多数著作的行文是那么混乱、自相矛盾和晦涩。巴拉塞尔士死于1541年,波尔哈维说,“当他还活着时,他在萨尔斯堡的以白马为字号的一家小旅馆中,躺在烟囱角落的一条凳上”,但其他人说他死在医院中。

波尔哈维说,他的名声缘于他是一位优秀的外科医生和有本事的大夫,由于他懂得用金属药剂,特别是由于他应用水银制剂治好了所有老药都不能治好的新疾病。“这几方面总括起来,概括了他的全部功劳,是他的全部光荣所在;剩下的不过是无益的空谈和没用的卖弄。”

巴拉塞尔士的著作充满了神秘的思想。他相信占星术,把身体各部分同行星联系在一起,例如,心同太阳,脑同月亮,肝同木星,等等。他认为消化是由于胃里的一种独立的精素——叫做Archeus——所引起。

巴拉塞尔士本质上是医学的改革者,他对化学的贡献是微不足道的。他反对伽伦及阿维森纳的学说,这些人的陈腐的理论仍是当时医生的主要的依靠。他引导人们注意到化学对医学及药学的莫大用处。他使用酊剂、精油以及植物的抽提物等做药物,希望从大量惰性物质中提取特效的精素。他的糟糟学说很重要:他认为许多疾病是由于体内形成病态的沉积物所引起,就像长期放置的酒中,酒糟沉积出来一样。

巴拉塞尔士对药物化学家的勤劳刻苦感触很深,他们不像医生那样,讲究衣着,戴着金戒指、金链子,而是在实验室里孜孜不倦地工作,他们穿着皮围裙,任煤和污垢弄脏他们的手,也不夸耀自己的技艺。“他们不理会那些事情,只是忙于炉火旁的工作和学习炼金术的方法,其中包括蒸馏、溶解、腐烂、提取、焙烧、返焰、升华、固定、分离、还原、

凝结、着色,等等。”

理论上,他相信四元素学说,但是他认为它们在身体内作为三种要素——盐、硫磺和水银出现。盐是不挥发性及不可燃性的要素,水银是可熔性及挥发性的要素,硫是可燃性的要素。炼金术士早已认识硫磺和水银,但巴拉塞尔士似乎还是头一个添上盐,组成三基(*tria prima*),并把它们比作身体、灵魂和精神。他认为每一物体各有其特殊种类的盐、硫磺和水银,“然而这种硫磺、盐和水银只不过是三种东西”。显然,巴拉塞尔士是头一个把烈性酒精称为 *alcohol* 的人。在欧洲,他最先提到锌,并把锌称为“劣等金属”。他的一些门人把他的学说搞得更加确切,并添进来一大批无机制备的化学药剂。其中有盖尔哈德·道恩(Gerhard Dorn)、奥斯瓦德·克洛尔(Oswald Croll),后者在他著的《化学大全》(*Basilica Chymica*, 1609)把氯化银称为 *luna cornea*(角银)而加以描述;以及哈德连·曼次施特(Hadrian Mynsicht),他描述过吐酒石[酒石酸氧锑钾, $K(SbO)C_4H_4O_6$]。



44

图 25 巴拉塞尔士(1493—1541),倚在他的剑旁,他把这柄剑的柄看成护身符。

范·海尔孟

约翰·巴普替斯特·范·海尔孟(Johann Baptista van Helmont)1579 年生于布鲁塞尔,1644 年 12 月 30 日死在布鲁塞尔或维尔伏耳德(布鲁塞尔附近)。他出身于古老的贵族家族,他的母亲是玛丽·德·斯塔塞尔(Marie de Stassert),并且通过他的妻子马加勒特·范·兰斯特(Margaret



图 26 约翰·巴普替斯特·范·海尔孟 (1579—1644) 是贵族 (在他背后可看见他的家族纹章), 但他献身于研究和实验。

说他花费过 200 克郎买研究用书, 但愿以后能把它们烧掉。经过十年的研究和旅行后, 他于 1609 年在卢文取得医学博士学位。也是在 1609 年, 他结婚了, 并说: “上帝赐给我一位虔诚而又高贵的妻子, 我同她退隐到维尔伏耳德, 七年间我献身于火术 (即化学) 研究和济贫事业。”

波尔哈维讲到, 范·海尔孟“不论白天黑夜, 完全投入化学操作”且“他的邻居都不认识他, 他不从事于实际事务, 也从来不到户外活动”。他是个学术上很有地位、很受尊敬、享有伟大声誉的人, 波意耳总是把他当成权威来援引, 谈到海尔孟“在实验方面比许多学者所乐意认为的更加伟大”。海尔孟对当时因袭守旧的医学严酷的(尽管是应得的)批评, 使他树敌很多, 并且阻碍了人们普遍接受他的意见。

范·海尔孟的著作出版于 1648 年, (及以后的版本) 题为《医学入门》(*Ortus medicinae*)。英译本《医学精要》(*Oriatrike or Physick Refined*) 在 1662 年出版。^① 范·海尔孟在化学史上的地位远比通常设想的要重

van Ranst), 属于梅洛德 (Mérode) 家族。他在卢文学习艺术一直到 1594 年, 但没有取得学位, 因为他认为大学的学位只不过是徒有其表的虚名。后来他进入卢文的耶稣会学校, 但是仍然感到不满意, 于是转向神秘学, 研习肯毕的托玛斯 (Thomas à Kempis) 及约翰·陶乐 (Johann Tauler) 的著作。后来开始学习医学, 阅读希波克利特 (Hippocrates)、伽仑及阿维森纳和大量当代作家的著作, 他说他从这些著作中“记录下来所有的仿佛是确定的、无可争辩的材料, 但当我重读我的笔记时, 我惊恐地发现, 我付出的辛勤劳动和花费掉的几年时间全都白费了”。他

^① 关于范·海尔孟, 见 Partington. *Annals of Science*, 1936, i. 359—384.

要得多。特别是波意耳受他影响很大,他对波意耳以前的早期元素学说曾表示过怀疑。

范·海尔孟以要求人家叫他化学家而自豪,他自称[例如,在他著的《论石》(*De lithiasi*)的引言中]为“*Philoso phus per ignem*”(火术哲学家)。他代表从炼金术到化学的过渡阶段。他仔细地研究过巴拉塞尔士的化学著作和医学著作(后来他发现其中充满错误),并在他的维尔伏耳德住宅里进行大量的化学实验。他相信炼金术,还详细地叙述过用一个陌生人给他的 $\frac{1}{4}$ 喱的哲人石,使大约2 000倍重的水银变成金子。这是一种重的红色粉末,像玻璃粉一样闪光,有番红花的气味;它封在蜡中,投入加热到铅熔点的水银,这时金属变得稠厚,把火加大时,就熔化成为纯金。巴拉塞尔士认为哲人石也是长生不老药,海尔孟不相信这种想法。他说用 *alkahest*(万用溶剂)能把植物或橡树所烧成的木炭转变为水。他把万用溶剂叫 *ignis aqua*,这大概是硝酸。他举出的把物体转变为水的实例中,有些是用白垩把酸中和再把水蒸馏出来。

定量性是范·海尔孟的化学研究中的一个重要特征。他广泛地使用天平,清楚地表述物质不灭定律,强调金属溶解于酸以后并没有被消灭,还可以用适当方法使其复原。他还认识到,某一金属在一盐溶液中把另一金属沉淀出来并不是像巴拉塞尔士所设想的是蜕变作用。当银溶解在 *aqua fortis*(硝酸)中,它并没有被消灭,而是藏在透明的溶液里,就像盐包含在水溶液中一样,还可以恢复成原来的样子。溶解的铜可以被铁沉淀出来,铁取代铜的地位。同样,铜可以把银沉淀出来。“无中不能生有,所以重量是由其他同样重量的物体造成,仿佛其中真有一种物质的蜕变似的。”假使把水银和浓硫酸一起煮沸,生成像雪一样的白色沉淀,用水洗后,沉淀变黄,经过还原可得到和原来一样重的水银。他描述过好几种制备蓝矾的方法:通过浓缩矿坑水;浸提在空气中焙烧过的黄铁矿;把硫磺投在熔化的铜上,然后把这块(硫化亚铜)放在雨水中;把铜板和硫酸共煮,可以得到黑块,把黑块溶解在水中可得蓝色溶液。蒸馏蓝矾(胆矾)时,产生很少的酸或不产生酸,但把铁矾放在包着的玻璃蒸馏瓶中用大火蒸馏,就产生极酸的矾油(浓硫酸),这是铜矾与铁矾明显的区别,巴拉塞尔士并不知道这种区别。

范·海尔孟熟知硫酸,他曾用蒸馏矾和在钟罩内燃烧硫的方法制成过硫酸。他叙述过,用等重的硝石(*salis petro*)、矾、明矾首先干燥,

再混合在一起,然后蒸馏制取硝酸,他显然知道,硝酸可以把硫磺转变成硫酸(salis petrō spiritus elevat sulfur humidum et embryonatum vitrioli)。他提到过王水(从硝酸和硝砂制成),以及王水放出的气体(氯气和氯化亚硝酰)。他描述过从盐和干燥的陶土蒸馏海盐精(spiritus salis marini)即氢氯酸。他知道固定碱不存在于植物中,而是由燃烧得到。范·海尔孟用名词 *sal salsum* 表示中性盐。如果把浓硫酸浇在酒石盐(酒石酸氢钾)上就产生热量,铅糖焙烧后的残渣暴露在空气中立即着火——范·海尔孟认为这是因为其中的碱从空气中取去湿气所致。

把硫磺(与氨?)反复蒸馏得到挥发性的红油可能是硫化铵,这通常归功于贝贡(Beguin)。^①范·海尔孟知道氯化银能溶解于氨中;他提到过砒霜和硝石在一起熔融可生成一固定的盐(砷酸钾);他还开过药方:用烧过的海绵(含碘化物)治疗甲状腺肿。

范·海尔孟论气体

范·海尔孟说:火焰只不过是点着的烟(*non est nisi accensa fuligo*),^②在封闭器皿中立即熄灭,木炭在封闭的器皿中可连续地加热而不被消耗掉。然而,如果在 62 磅橡树木炭中含有 1 磅灰,则其余的 61 磅就是不能从封闭的容器中跑掉的“野精气”(*spiritus silvestre*)。[这些想法含有史塔尔(Stahl)的燃烧学说的萌芽。]“我把这种到现在还不知道的精气,取一个新名字 *Gas*(气体),它既不能保存在容器中,也不能变成为可见物体,除非先把种子消灭”(*Hunc spiritum, incognitum hactenus, novo nomine Gasvoco, qui nec vasis cogi, nec in corpus visibile reduci, nisi extincto prius semine, potest*)。他通过下面一段话来解释这个著名的定义的最后一段,他说,火焰的气体还不是水(基本元素),因为“虽然火消耗燃烧的物体的种子的力量,但是物体的若干原初的种的区别还保持着,直到它们最后耗尽并消灭掉了,气体才变成为元素水”。

① Jean Beguin. *Tyrcinum Chymicum*, 1610; Patterson. *Annals of Science*, 1937; ii. 243.

② 虽然,通常认为这个定义是范·海尔孟下的,例如, Roscoe and Schorlemmer. *Treatise on Chemistry*, 1905, i. 811, 实际上这定义来自 Aristotle. *De cœlo*, iii. 4; *De gen. et corr.*, ii. 4; *Meteor.*, iv. 9, 他还常用 *φλογωτά* 这字。Kopp, *Beiträge*, iii. 84, 把这个火焰的定义归诸阿尔伯特是不对的,见 Partington. *Nature*, 1935, exxxv. 916.

火焰是点着的烟，烟也是气体。范·海尔孟描述一个如下的实验：在水面上倒扣一个玻璃杯，在杯中空气里点支蜡烛，水面上升，火焰就熄灭了，由于耗掉一部分空气水才吸上来。“空气中有某种次于物体的东西，它填补空气中的空隙并被火完全消灭。”他认为：空气的减缩是由于燃烧蜡烛所生的烟把空气中的原有的空隙压挤在一起，空气原被“创造得是发出的气体的容器”。矿坑中的空气，被矿物发出的气体所充满，所以使火焰熄灭。他说，所有这些都证明，亚里士多德认为不可能存在的真空，是“十分平常的东西”。

范·海尔孟把“野精气”这种冲破容器、逃到空气中去的“不驯的气体”命名为 *gas sylvestre* (*sylvestris*, “森林中的”)^①。假使在一个玻璃容器中盛上硝砂，再用封泥或使玻璃熔化封好，当注入硝酸时，就产生一种气体使容器炸裂；“容器为大量的发出的(但不可见的)气体所充满，即使从外表看来容器比铁还坚固，它也立刻分裂成碎片”。这种爆炸性说明火药的作用。*gas* 这个字几乎肯定是范·海尔孟从希腊字 *chaos* (*non longe a Chao veterumsecretum*)^② 导出的；詹刻尔 (Juncker) 认为它来自 *Gäsch* (泡沫) 和更满意的出处 *Geist* (精神)——可能都是不对的。

49

范·海尔孟头一个清楚地认识到各种化学过程中气体的产生。他不止一次地说过，他是气体的“发明家”，而巴拉塞尔士根本不知道所谓气体。的确，巴拉塞尔士没有像他那样的气体的观念。范·海尔孟知道气体、可凝结的蒸气和空气彼此间的区别。他说气体是由不可见的原子组成，剧冷后彼此靠近凝结成小液滴。他知道气体可以固定的形式含在物体 (*spiritus concretus, et corporis more coagulatus*) 中，通过加热、发酵或化学反应又能够放出来。

范·海尔孟谈到过的气体有：(i) 有毒的气体，可使蜡烛的火焰熄灭，聚集在矿中和 *Grotto del Cane* (狗洞) 里。这种气体是二氧化碳。(ii) *gas carbonum* (碳气)，燃烧木炭和其他可燃物生成的气体，通常是二氧化碳，但有时是一氧化碳，因为范·海尔孟说他 65 岁时差点被燃烧木炭的烟毒死，而他所记述的是一氧化碳中毒的症状。(iii) 地窖中，特别是酒发酵所产生的气体(二氧化碳)。如皮不破的葡萄可以晒成葡萄干，但如皮破了，葡萄就发酵，放出 *gas sylvestre*，好像煮沸一样，如

① *sylvestris* 也作野的、不驯的讲。——译注

② “近乎混沌的古老秘密”，按希腊神谱学，混沌为泰初之神，此处之气为混沌相近，范·海尔孟就是从 *chaos* 一字之音导出 *gas*。——译注

发酵终了之前就把气体封在酒桶中,则它就包含在酒中使酒能起泡沫。因为新鲜的葡萄蒸馏时就人工地还原成水,但酵素存在时却放出
 50 气体,可见气体本身就是水。(iv)硫酸和酒石盐,或蒸馏过的醋和碳酸钙,起泡沫生成的气体(二氧化碳)。(v)硝酸(chrysulca)和金属(例如银)作用所产生的有毒红色气体。这是二氧化氮,詹刻尔在 1730 年仍称它为 *gas sylvestre*。(vi)硝酸和硇砂在冷时作用放出的气体(氯和氯化亚硝酰)。(vii)从矿泉水的气泡放出的气体,同时沉积出来黄褐色的沉淀(二氧化碳)。(viii)打嗝出的气(*gas ventosum*),即二氧化碳,显著不同于可燃的肠气。(ix) *gas pingue*, 可燃,含在腐物中,他(以及阿尔伯特)知道肠气是可燃的(*transmissus per flammam candelas, transvolando accenditur, ac flammam diversicolorem, Iridis instar exprimit*)(氢、甲烷,有恶臭杂质)。(x)与(ix)不同的气体,可使鼓膜膨胀(? 于气体坏疽中)。(xi)干馏有机物生成的可燃气体(*gas pingue, siccum, fuliginosum, endemicum*)(氢,甲烷、一氧化碳的混合物)。(xii)硫气或酸气(即二氧化硫)从燃烧的硫磺中飞出来[而硫磺则完全是油质的并可燃烧的(*totum sit pingue et φλογωτὸν*)],在充满空气的容器中生成的这种气体可使蜡烛火焰熄灭,它可在钟罩里面凝结成液汁(硫酸)。(xiii)从熔融硝石和木炭生成的一种 *gas sylvestre*。范·海尔孟忽略了加热硝石得到的氧气,虽然他说过,当硝石受强热时,放出少量的酸水,剩下一些酒石盐(实际上是亚硝酸钾或氧化钾)。(xiv)火药点着后放出使容器炸裂的气体,可是木炭、硫磺和硝石分别加热并不爆炸,混合物的爆炸是因为它们彼此不相容,试图彼此毁灭的结果。(xv)灵气或活气,一种气体性质的生命精气(*vital spirit*),是其他气体非常迅速和猛烈地作用于物体上的原因。

在呼吸时,空气在肺中同静脉的血液混合(否则血液会凝结);它和血液中的硫素混合在一起,成为一种不可见的气体同水汽一道呼出去。动脉的血液里,没有废物或污垢被排除掉,但是静脉的血液,因为
 51 传递热量而消耗自身,就产生一种气体(就像水产生蒸汽一样),这种气体后来必须排除。范·海尔孟批判伽仑的“呼吸的目的是为了散热”的学说,他说,呼吸的目的是为了保持动物的体热,通过心脏的左心室内的一种酵素把动脉血变成生命精气。由于心脏的跳动血液中的盐素粒子及硫素粒子彼此磨擦,在血液中产生热和光的“形相”。这个学说与威利斯(Willis)和约翰·梅猷(John Mayow)采用的理论非常类似。

范·海尔孟论元素

范·海尔孟不相信巴拉塞尔士所倡导的四元素说和三要素说,也不相信亚里士多德的一种原始物质的“异端”学说。他断言,真正的元素是空气和水,这两个元素谁也不能转变成另一个,每种元素也不能还原成更简单的状态。另外两个所谓的元素,即火与土,不配得此头衔。因为火根本没有一种物质的外形,土可由水生成。他指出:在《创世记》中所记述的创世的第一天,水是和天与地一起造成的。他描述有名的“柳树实验”以证明“所有植物都只由元素水生出”:

“我取一个瓦盆,其中盛上 200 磅已经在炉中干燥过的土,用雨水浇湿,然后栽种上重 5 磅的柳树干;5 年之后,终于长成树,重 169 磅 3 盎司余,但我用雨水或蒸馏水(需要时就用)浇这个瓦盆,瓦盆是很大的,固定在地上,为了使飞散的尘粒不致与土混合,我把瓦盆的边缘用有许多孔洞的复锡铁板盖起来。我没去计算四个秋天落叶的重量。最后,我又把瓦盆中的土加以干燥,发现与原来的 200 磅只少了大约 2 盎司。所以,164 磅的木头、树皮、树根只能是由水产生的。”⁵²

这个结论大体是正确的,因为树木大部分是水(新鲜的柳木大约有 50% 自由态的水),但纯粹是命运的嘲弄,范·海尔孟竟不知道空气中的二氧化碳所起的作用,因为正如前面谈到的,他是头一个认识这种气体的存在,而且还用一个特别的名称称呼它。在范·海尔孟之前一个半世纪,古萨的尼古劳(Nicolaus of Cusa)的著作中就有这个有名实验的想法,但是没有实际去做。

作为他的学说的进一步的证明,范·海尔孟说:用酒石盐仔细地去掉黏液[dephlegmated(脱水)]的酒精,燃烧时只得到水;还说水中养鱼,鱼的脂肪物质只能由它们游泳于其中的水生成。他还把各种物质联系在一起,证明它们都是由水生成,例如,实验已经证明柳树木头是由水生成的,所以,从木头得出的所有产物(像木炭和灰)也是由水组成的。如果金子也是由水生成的话,那它就是把水压缩成原体积的 $\frac{1}{16}$,虽然水中没有孔洞,但是对造化力量这事还是非常可能的。谷物发酵后转变为啤酒,啤酒蒸发时仍剩下一些固体残余

物。但是,啤酒可以进一步发酵、变酸、耗掉这种残渣,最后自然而然地变回成水。

土不是元素,是由水生成的。因为,假使把沙子与过量碱共熔,就生成玻璃;玻璃暴露在空气中就液化成水,如果加入过量的硝酸使其中的碱饱和(*quantum saturando alcali sufficit*),沙子就会重新沉积出来,和造玻璃所用的沙子一样重。火——与光显著不同——不是元素,它不能构成物体的组成部分,是“事物的绝对死灭,是独一无二、至高无上的创造物”,它能穿透玻璃。空气不能凝结成水,这可用气枪做的实验来证明,气枪中的被压缩空气仍然保持弹性,能推动子弹打穿木板。

53

范·海尔孟论石

波尔哈维说,范·海尔孟的所有著作中,《论尿结石》(*Delithiasi*)是“无与伦比的,最好的”,这本书中有大量化学实验,这不能不占用他很长一段时间。他非常精确地描述酒桶中酒石的形成过程,并且说食物中不含有酒石,它不会引起结石症。巴拉塞尔士称为 *duelech* 的石不是酒石,因为它不溶于沸水中。范·海尔孟把尿精(碳酸铵溶液)和酒精混合,观察到有白色沉淀生成,后来称为 *offa Helmontii*(海尔孟丸)。范·海尔孟从尿中离析出两种固体盐,一种是食盐(他断言这来自食物),另一种盐的结晶形状与食盐不同——大概是磷的盐。

范·海尔孟论酵素

范·海尔孟说,以前除了做面包用的酵母以外人们并不知道酵素的名称,但是如果沒有酵素的作用,物质的不活动的亲和力就不能引起变化或蜕变。物体的两个主要的始基(*prima initia*)是水和酵素(或种原);酵素是一种潜在的形成能力,“将近一物体的 $\frac{1}{8200}$ ”,它能够配置水的物质使种子和生命得以产生,然后这一团物质发展成为石头、金属、植物或动物。胃里、肝里以及身体其他各部分都有特殊的酵素,

它们引起消化和其他生理变化。

范·海尔孟的酵素观念,尽管相当粗糙,没有充分发挥,但方向是正确的,有许多地方同近代的酶学说相类似。^①他知道,胃液中的酸对于消化是必须的,但过量的酸就引起不适和疾病,因为十二指肠的胆汁里的碱不能把这酸中和成盐。范·海尔孟把各种器官中的液汁的相互作用和体外液体间的化学反应进行比较。他通过实验证明:盐可以和水在一起通过膀胱膜(由于渗透作用)从而解释消化过的食物(乳糜)何以能通过肠壁进入静脉。

54

范·海尔孟把食物通过人体时的发酵过程分成六步:胃与脾产生的酸液(范·海尔孟说他曾从鸟的唾液中尝到过)进行第一步消化;物质通过幽门到达十二指肠,被胆囊中的胆汁(fel)中和,这是第二步消化。第三步消化在肠系膜进行,胆囊向肠系膜输送已制备好的流体。第四步消化在心中发生,其中红色的血液因加入生命精气而变黄;第五步消化把动脉的血液转变成为生命精气,主要在脑中进行;第六步消化是在身体各部,用各自的酵素从血液中做成营养素。

息尔微乌斯

法兰西斯科·息尔微乌斯·德·拉·包埃(Franciscus Sylvius de la Boë),莱顿的医学教授,曾说服大学评议员为他建立一个“Laboratorium”(实验室),这好像是第一个大学的化学实验室。他是医药化学的极盛时期的代表人物(有时被误认为医药化学的奠基者)。他主要是个理论家。他教导说,生命机体的功能主要由化学活性(“起泡作用”),特别是体液的实在的或虚构的酸性或碱性的特征所决定——现代PH狂热的先驱者——其中某一个组分过量,就会使身体内发生的化学过程紊乱,除去过量部分或补足所缺部分就可治愈疾病——老的体液病理学(见12页)的复活。

^① Sir M. Foster. *Lectures on the History of Physiology*, Cambridge, 1901. 135; W. M. Bayliss. *Principles of General Physiology*, 1915. 307; Partington. *Everyday Chemistry*, 1929. 508, 551, 555.

阿格利柯拉

乔治·阿格利柯拉 (Georg Agricola 1494—1555)，德国医生，写了许多矿物学和冶金学的著作，最有名的是《论金属》(*De Re Metallica*)，初版于 1556 年。他的著作，文体朴实，有气派，非常实用；其中叙述了所有的当时已知的采矿及冶金的方法。并附有精雕细刻的插图 (图 27)。他提到过铋。阿格利柯拉著的《论金属》(*De Re Metallica*) 是一部最早的应用化学著作，毕林古乔 (Biringuccio) 已经本着类似的方针写成一本意大利文的较小的著作 [《火术》(*Pirotechnia*), 1540]，其中叙述铸钟和铸炮。



图 27 制盐场。取自阿格利柯拉的《论金属》，1556。

通常认为，巴希尔·伐伦丁 (Basil Valentine) 是埃尔夫特地方本尼狄克教派僧正，在 1470 年左右著书，但用他的名字发表的现存著作，可能是它们的“编者”——哈雷的盐场主多尔德 (Thölde) 所写。最有名的是《锑之凯旋车》(*Triumphal Chariot of Antimony*)，最早在 1604 年用德文出版 (*Triumph - Wagen Antimonii*)。多尔德用自己名字在 1603 年出版的著作《海论》(*Haligraphia*) 包含后来归诸巴希尔·伐伦丁的著作《临终遗言》(*Letztes Testament*) 中的材料。巴希尔·伐伦丁的著作中叙述许多锑的化合物和无机酸的制备，例如硫酸是在玻璃钟罩下把辉锑矿与硫磺的混合物和

硝石一起焚烧制成, 氢氯酸是从蒸馏食盐和蓝矾的混合物制成。他还提到过三基(tria prima)(见39页)。

本·约生提到过的荷兰的约翰和以撒(John and Isaac of Holland)生存的年代尚有疑问, 但可能比巴拉塞尔士迟。

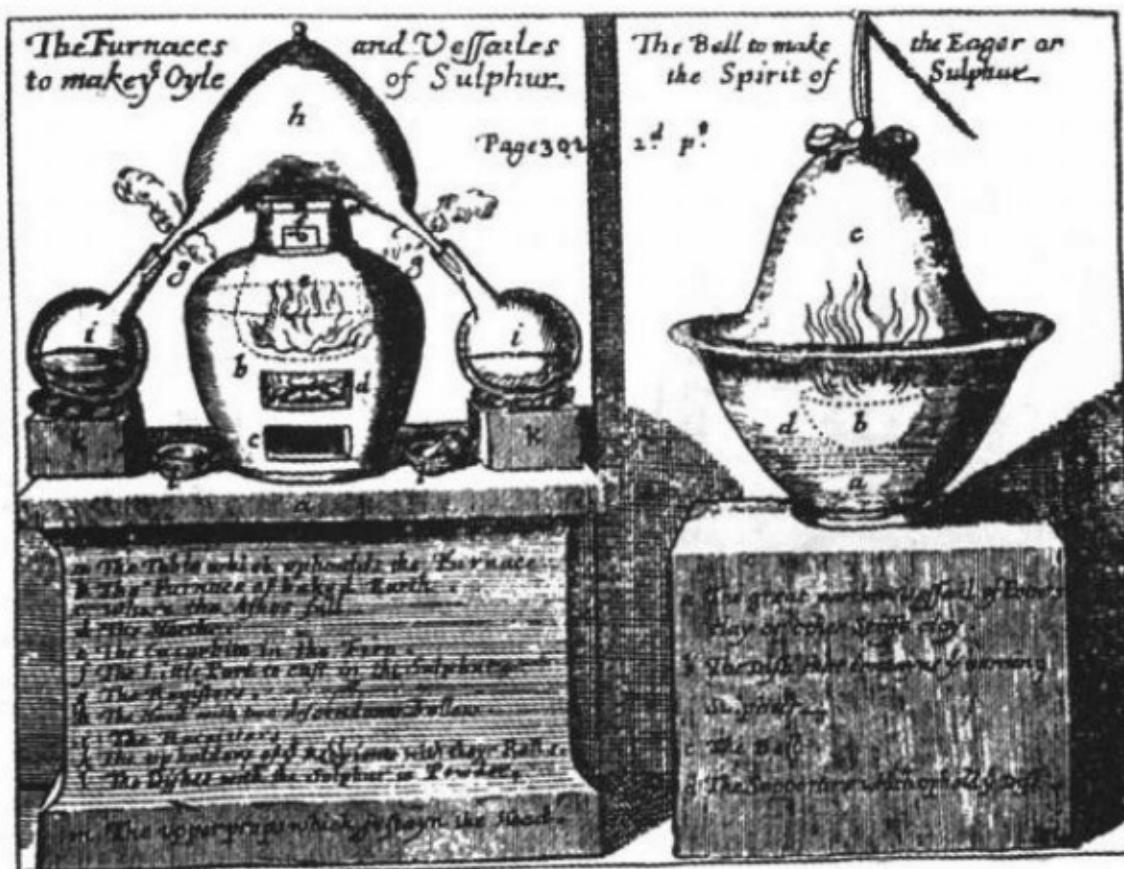


图 28 硫酸(硫油或硫精)的制备。据勒·费佛尔(1660)。

李巴威乌斯

安德烈斯·李巴威乌斯(Andreas Libavius)(1540? —1616), 是德国的教师, 精通化学, 写过第一本化学教科书[《炼金术》(Alchemia), 1597]以及其他著作。他曾对巴拉塞尔士的一些谬误加以批判, 但仍相信蜕变的可能性。李巴威乌斯描述过锌、硝酸铅以及从锡和升汞制备无水氯化锡——一直以“李巴威乌斯发烟液”知名。他也描述过化学反应和分析试验(特别是用于矿水的分析)以及试验金属矿的干反应。

格劳伯

约翰·鲁多夫·格劳伯 (Johann Rudolph Glauber 1604—1670) 生于巴伐利亚, 本质上是位实用化学家, 虽然他写过大量著作, 其中大都被帕克 (Packe) 译成英文, 印成对开本在 1689 年出版。他的最重要著作是《新哲学的炉》(New Philosophical Furnaces, Amsterdam, 1646—1649), 其中描述用绿矾和明矾或用黏土同盐一起蒸馏制备“盐精”。1658 年, 他描述用盐及矾油 (硫酸) 来制备“盐精”, 残渣 (硫酸钠) 他称为“怪盐”(sal mirabile), 但通常称为“格劳伯盐”。他还描述过在闭炉中蒸馏木头产生酸和精。格劳伯对于盐是由酸和碱组成有相当清楚的概念。他提到过从金属盐类和熔化的玻璃 (碳酸钠) 能生成奇怪的沉淀 (“化学花园”) 并且知道其中含有二氧化硅。



图 29 J.R. 格劳伯 (1604—1670)

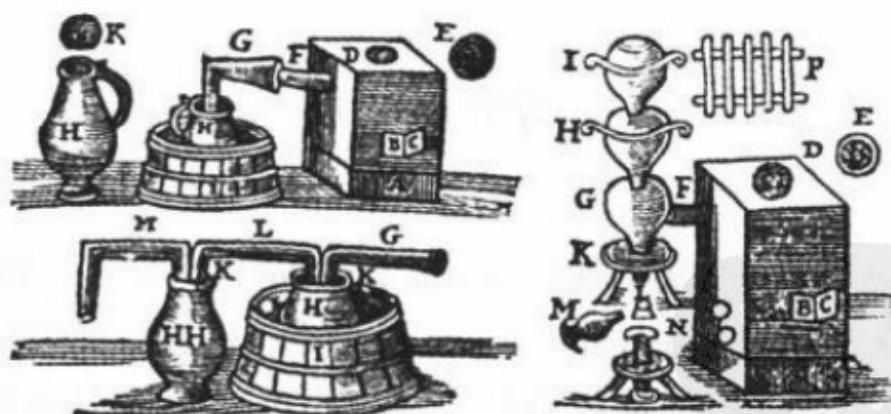


图 30 格劳伯使用的仪器装置

图右方是一个蒸馏用炉, 附有接收器 G、H、I。图左方是一个接收器, 在水盆中冷却, 左下图表示把两个接收器联接在一起的方法。



图 31 精馏木精的蜂窝炉(格劳伯,1657),注意空气冷凝器和精油收集器。



图 32 格劳伯蒸馏硫
酸亚铁制备矾油。



图 33 N. 莱梅里(1645—1715)

他清楚地解释一些复分解的实例,例如,从辉锑矿(Sb_2S_3)和升汞制备“锑奶油”($SbCl_3$)时,锑和汞交换酸根。他用类似方法制备“砷奶油”($AsCl_3$),用砒霜或雄黄代替辉锑矿。他关于亲和力的观念也相当正确,例如解释硇砂同氧化锌加热,氧化锌同酸化合是因为它似有较大的亲和力,从而把氮放出来。

莱梅里

尼古拉·莱梅里(Nicolas Lemery 1645—1715)是法国化学家,他同勒·费佛尔(Le Févre)和威利斯一样承认有五种要素:三个活性的(水银或精、硫磺或油、盐),两个钝态的(水或黏液、土)。他写的教科书《化学教程》(*Cours de Chymie*)初版于1675年,后来多次再版,并译成拉丁文和多种现代语言。他按照“自然三界”把物质分为三类,即矿物、植物、动物。这本书是实用性的,虽然书中引用笛卡儿(Descartes)的微粒学说,即假定物质的性质主要依赖于粒子的形状。酸的粒子是枪尖状,能刺疼舌头,其盐生成有棱有角的结晶体。在沉淀反应中,酸粒子的尖在金属粒子的(如银的)孔中折断,于是被带到沉淀中去。金属溶解于酸是因为酸的尖扯开金属块的粒子。
60

塔沈纽斯

奥托·塔沈纽斯(Otto Tachenius)是德国人,曾在威尼斯居留过一些时候。在他的著作《医用化学》(*Hippocrates Chimicus*,1666)给盐下了一个明确的定义:“所有盐由酸和碱两部分组成”(Omnia salsa in duas dividuntur partes in alcali nimirum et acidum)。他知道二氧化硅是一种酸,因为它与碱化合,也认识到酸有强弱不同,强酸可从弱酸盐中把弱酸取代出来,还知道肥皂是油酸盐。他说过,铅焙烧成铅丹后,重量增加
61 $\frac{1}{10}$,还原以后,可重新得到原重的铅。他认为重量的增加是从木头生火的烟和焰中吸收一种酸的缘故。塔沈纽斯发现一些湿反应并设计一个定性分析的初步系统。

昆刻尔

约翰·昆刻尔 (Johann Kunckel 1630—1703) 是位勤勤恳恳的而又精巧的实用化学家。他曾任德累斯顿的萨克逊选帝侯约翰·乔治 (John George) 和柏林的布兰登堡的腓特烈·威廉 (Frederick William of Brandenburg) (the “Grosse Kurfürst”, 大选侯) 的宫廷炼金家。他为人正直, 坚信蜕变的可能性, 但他从未讲过自己曾蜕变成功。他一生中出版了若干著作, 但最著名的是《化学实验室》(*Laboratorium Chymicum*), 这本书是他死于 1716 年出版的。昆刻尔不认为金属中存在硫素, 但认为含有水银。他谈论到锑焙烧时重量增加, 最初他把这事归因为火颗粒的固定 (1677), 但后来认为是由于物质变密, 排除孔中的空气的结果 (1716)。他描述过金红玻璃的制备, 还写了制造玻璃的专著 [《玻璃工艺》(*Ars Vitraria*), 德文, 1679] , 这书是以意大利人耐利 (Neri) 早先的著作 为蓝本。昆刻尔独立地发现磷; 磷最早是汉堡的布兰德 (Brand) 首先在 1674 年制取的。1675 年, 昆刻尔想从布兰德那里买这个秘密方法, 但布兰德却卖给昆刻尔的朋友克拉夫特 (Krafft)。于是昆刻尔自己 (早在 1676 年) 发现了这方法 (即把蒸发过的尿加以蒸馏)。1677 年, 克拉夫特把布兰德给他的磷的样品给波意耳看, 并提示他制备的方法, 所以波



62

图 34 J. 昆刻尔 (1630—1703)

意耳才能在 1680 年首次公开这个方法。^①

到现在,我们已经追溯化学从远古时代一直到开始形成为一门独立的学科的发展过程。有人说：“化学的目的似乎一个时期一个时期变化很大。一段时期化学可称为生命的理论,另一时期成为冶金学的一个分支;有时研究燃烧,有时成为医学的帮手;某一段时期企图只给一个单字 element(元素)下定义,另一段时期就探求所有现象的不变的基础。仿佛化学有时是手艺,有时是哲学,有时是秘术,有时是科学。”^②

63

早期化学史总结

140 BC 中国炼丹术据说已经开始。

AD 0—50 埃及的亚历山大里亚出现论“神术”的第一部著作,其中包括最古老的化学。

300 葛洪,中国最著名的炼丹家。

300 莱顿纸草和斯德哥尔摩纸草,总结古代有关冶金、染色、仿造宝石等技术知识。

300 埃及的左世谋斯描述许多化学操作:溶解、过滤、熔化、升华、蒸馏等,还描述一些化学物质及化学反应。开始相信金属的蜕变。

640 阿拉伯人征服埃及,后来翻译埃及的(用希腊文写的)化学书籍。贾比尔·伊本·海扬(720—813)、拉西斯(866—925)、阿维森纳(980—1036)都研究过化学。引入金属由水银和硫磺组成的观念。阿拉伯化学大部分是埃及化学的延续。

800—900 印度化学类似于阿拉伯化学。

1144 通过在西班牙进行阿拉伯的著作的翻译,欧洲出现炼金术。罗吉尔·培根和阿尔伯特的炼金术著作写于 1250 年左右。

1493—1541 巴拉塞尔士,医疗化学(或为医学服务的化学)的奠基者。三要素:盐、硫磺、水银。

1494—1555 阿格利柯拉:写《论金属》(1556),论采矿和冶金。

^① Partington. *Science Progress*, 1936, xxx. 402.

^② M. M. Pattison Muir. *A History of Chemical Theories and Laws*, New York, 1907. vii.

1579—1644 范·海尔孟:发明“气体”这名词,把二氧化碳说成是“野气”。批评老的元素学说,把水看成是基本元素(“柳树实验”)。定量实验。

1540—1616 李巴威乌斯:第一本化学教科书,《炼金术》(1597)。定性分析。发现氯化锡。

1600(?) “巴希尔·伐伦丁”:《锑之凯旋车》,实际上可能是多尔德(Johann Thölde, 1604)所著;锑化合物;硫酸。

1604—1670 格劳伯:无机酸、盐类(特别是 *sal mirabile*,“格劳伯盐”)。砷和金属的无水氯化物。亲和性观念。《新哲学的炉》(1646—1649)。

1614—1672 息尔微乌斯:体内酸和碱的“起泡作用”。

1645—1715 莱梅里:教科书《化学教程》(1675),颗粒学说,有尖与孔的颗粒。把物质分成矿物、植物和动物。

1650 塔沈纽斯:盐由酸和碱组成,《医用化学》(1666)。

1630—1730 昆刻尔:金红玻璃,磷,《化学实验室》(1716)。

1611—1613 Syntagma A Lilau 描述制备各种化合物方法, H_2SO_4 , HCl 。

64 第五章
燃烧和大气性质的早期研究

65

燃烧与金属的焙烧

燃烧与金属的焙烧这两类化学变化,因为它们被平行地研究,并且有相同的起因,为了方便起见,可以放在一起描述。

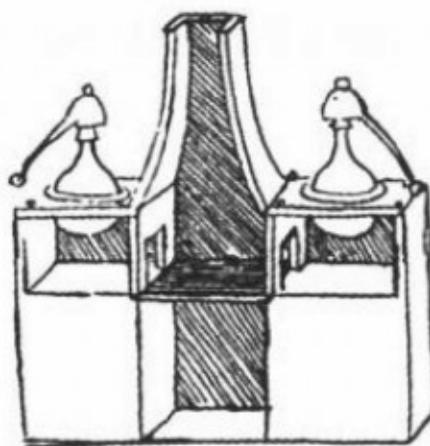


图 35 化学家的炉子[附两个蒸馏罐(见图 19)]的画图,著名艺术家列奥纳多·达·芬奇 (Leonardo da Vinci) 所绘(来自 the Codice Atlantico, Milan)

炼金家极其看重热对物质的作用,在他们的著作中描述了各式各样的炉子以及利用它们所做的实验(图 35)。除了金和银以外,所有金属在敞口的坩埚中加热会发生变化,剩下的渣滓叫烧渣(拉丁文 *calx*, 生石灰)。早在 16 世纪,人们就已经注意到,烧渣要比金属还重,通常把这点解释为:某种“灵魂”从金属中跑掉;或者物质变得更加密集;或者从火中吸收进来某种酸;或者火具有重量,被金属吸收以后就形成烧渣。^①

进一步研究燃烧和焙烧的是波意耳、胡克 (Hooke) 和梅猷,他们常被称为“牛津化学家”,因为他们一生中都有些时候在牛津工作,胡克和梅猷还是牛津大学的毕业生。

^① 见 J. C. Gregory, *Combustion from Heracleitos to Laroisier*, London, 1934; Kopp, *Geschichte der Chemie*, vol. iii. 119f.

波 意 耳

66

罗伯特·波意耳 1627 年生于爱尔兰的利兹莫尔堡, 1691 年死于伦敦。他的父亲理查德·波意耳 (Richard Boyle) 是伯爵考克一世。罗伯特在伊顿求学, 其后游学欧洲大陆, 1644 年回国, 这时父亲死去, 财产也失掉了, 于是他退隐到多尔塞特郡的斯塔尔布里季的家宅中, 过着十分简朴的生活。1654 年他移居牛津, 在高街与大学学院相邻的住宅里, 同他的助手罗伯特·胡克一起进行一段时期的抽气机及燃烧等实验研究工作。1668 年, 他移居伦敦, 同他的姊姊兰内拉夫子爵夫人 (Lady Ranelagh) 住在一起, 在保尔林荫路的住宅后面建立了一个实验室。波意耳是最早的皇家学会会员之一。皇家学会在 1644 到 1665 年成立, 1662 年从查理二世那里接受特许状。1680 年波意耳被选为皇家学会主席, 但他谢绝就职, 于是瑞恩 (Wren) 就任此职。

波意耳的身体很坏, 他好用从各方面搜集来的处方为自己和朋友配药, 据说“他在国外时, 随气温的变化, 披上不同的斗篷, 为此, 他总随身带着他的温度计”^①。他不重视贵族头衔, 规避一般事务, 情愿在平静和高尚的科学的研究 (包括科学在冶金、医药、制造化学药品、染料及玻璃方面的应用) 中度过一生。^②



图 36 罗伯特·波意耳 (1627—1691)

^① Birch. *Life of Boyle*, *Works*, 1744, i. 86; Picton. *The Story of Chemistry*, 1889, 127.

^② *Autobiography of Boyle*, *Works*, ed. by Birch, 1744, vol. 1; Flora Masson. *Robert Boyle*, 1914; R. Gunther *Early Science in Oxford*, Oxford, 1923f., vol. i., Thorpe, *Essays*, 1902f.; Ramsay. *Gases of the Atmosphere*, 1915; Tilden. *Famous Chemists*, 1921f.; Agnes M. Clerke. *Dict. Nat. Biogr.*, 1908, ii. 1026; L. T. More. *The Life and Works of the Hon. Robert Boyle*, 1944.



图 37 奥托·封·葛利克的抽气机在图的左下方。右下方是为称空气重的球。右上方是有名的“马德堡半球”。

(封·葛利克的书的雕版题额,阿姆斯特丹,1672)

波意耳的著作极其浩繁,柏奇(Birch)把它们收集起来,于1744年出版(五卷,对开版;或六卷,四开版;1772);肖(Shaw)编辑了他的著作的便于使用的节略本(三卷;四开版,1725)。许多著作的单行本大都同时用拉丁文和英文发表,从而使他在欧洲大陆很有名气。

68 他描述他的所有实验都是非常清楚的,这和他的同时代人(像格

劳伯等人)大不相同。

把波意耳称为近代化学的奠基者有三个理由:(1)他认识到化学值得为其自身目的去进行研究,而不仅仅是从属于医学或作为炼金术去进行研究——虽然他相信炼金术是可能成功的;(2)他把严密的实验方法引入化学中;(3)他给元素下了一个清楚的定义,并且通过实验证明亚里士多德的四元素和炼金家的三要素(水银、硫磺和盐)根本不配称为元素或要素,因为其中没有一个可以从物体(例如金属)中提取出来。在若干方面,范·海尔孟比他占先,他仔细地研究过范·海尔孟的著作并且常常被当做权威来援引。^①

69

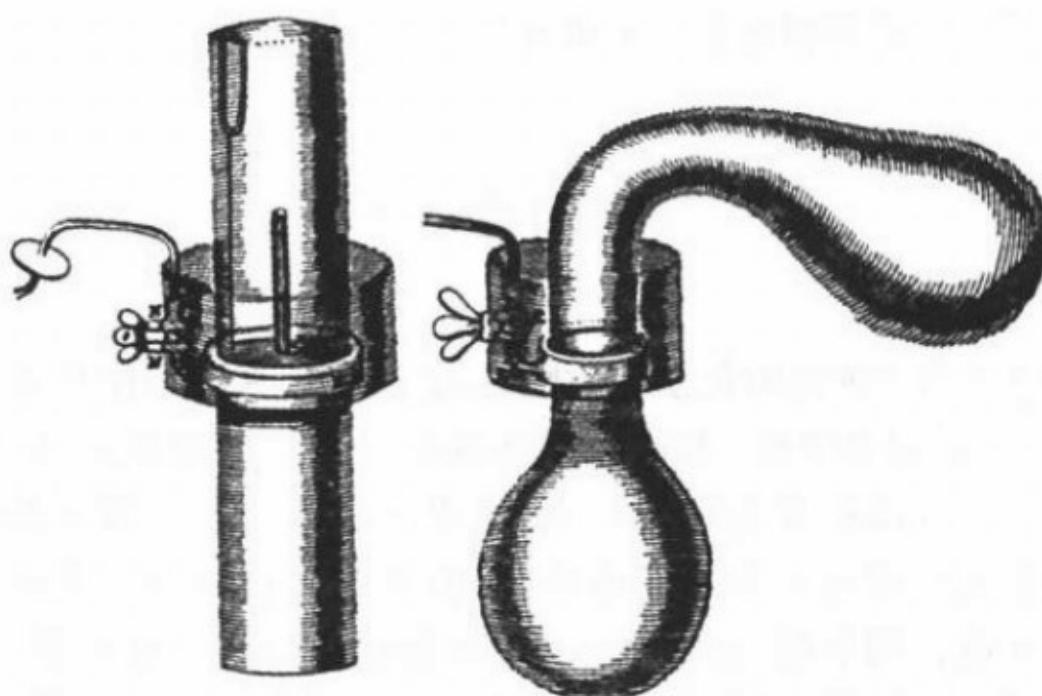


图 38 波意耳的减压蒸馏装置

波意耳关于元素的看法大都叙述于《怀疑的化学家:或化学—物理的怀疑和悖论,涉及炼金家普遍推崇并为之辩护的而又为化学家通常认为实在的种种要素》(*The Sceptical Chymist: or Chymico-physical Doubts & Paradoxes, touching the Spagyrist's Principles commonly call'd Hypostatical, as they are wont to be Propos'd and Defended by the Generality of Alchymists*), 1661 年伦敦版, 1680 年第二版(匿名发表)。近收入《人人丛书》(*Everyman Series*)重印。

波意耳是出色的实验家,改进许多当时常用的仪器。他应用马德

^① 上述的一些思想也曾被吕贝克的约阿希姆·荣格 (Joachim Junge 1587—1657) 在他著的 *Doxoscopiae Physicae Minores* (1630 年左右写作, 1662 年出版) 中明白陈述过。

堡的市长奥托·封·葛利克(Otto von Guericke)在1654年发明的抽气机(图37),做了许多减压作用的实验。其中特别是波意耳描述了减压蒸馏以及进行这个过程的装置(图38)。《怀疑的化学家》一书不足以充分了解他的实验技巧,为此必须查阅他的其他著作。

《怀疑的化学家》虽相当冗长,但是好读,其中穿插了一些幽默的语句,使该书更有生气,例如,他把炼金家比成“所罗门的塔希施船队的船员,他们带回家……不仅仅有金、银和象牙,而且还有猿猴和孔雀”,因为炼金家的理论“像孔雀开屏一样,既不可靠也无用处;又像猿猴,如果它们表面看来似乎有点道理,那就一定为这个或那个荒谬之处所玷污”,这就使得他们显得很可笑。^①

波意耳论元素

波意耳在《怀疑的化学家》中说,盐、硫磺、水银不能从黄金中提取出来。“我用升华法,不难把黄金碾成相当长的红色晶体;用许多其他办法也可以把黄金隐蔽起来,组成一些既与金子的本性极不相同而又彼此性质也大不相同的物体,但是这些物体以后都可以还原成它未成混合物前的、同一数量的、黄色的、固定的、有重量的、有延展性的黄金。”同样,对水银也是如此。所以“黄金和水银的颗粒,尽可以不是最小的物质粒子的初级结合体,而是明显的混合物体,它们能在几种极不相同的物体的组成中同时出现,而不丧失它们的本性或构造,它们的聚集也不由于与它们结合的组分或成分的分离出去而被破坏”。^②在硝酸铜中,铜也是被蒙蔽起来的,通过加热可以把硝酸赶出去,铜就可以沉淀出来。^③我们记得,范·海尔孟已经表示过这种想法(见41页)。

波意耳把元素定义如下:

“我说的元素的意思和那些讲得最明白的化学家们说他们的要素(Principles)的意思相同,是指某种原始的、简单的、一点也没有搀杂的

① *Sceptical Chymists*, 1661. 429.

② *Sceptical Chymists*, 1661. 40.

③ *ibid.* 154.

物体。元素不能用任何其他物体造成,也不能彼此相互造成。元素是直接合成所谓完全混合物的成分,也是完全混合物最终分解成的要素。”^①所谓“完全混合物”,他是指与机械混合物不同的化合物。“元素及要素”的意思是指“那些原始的和简单的物体,混合的物体由它们组成并且最终分解成它们”。^②他相当冗长地论证:以前使火作用在物体上作为把它分解为元素的方法,实际上并不适于达到这个目的。

波意耳关于化学元素的讨论,没能像我们所希望的如他那个时代所能达到的那样清楚和确定。他似乎仍然认为各种元素是由某种原始物质造成,各种元素的性质差别是由原始物质的粒子的形状和运动的不同所造成的:

“物质的亲和力及由此而来的自然现象,绝大部分似乎依赖于物体的微小组分的运动和机构”^③,所以“造物主没有必要先有元素,然后再用这些元素造成我们所谓混合物的物体”^④,且“物体的差别仅仅依赖于它们共同的物质组织起来的方式……所以,按照物质的各微小组分彼此推拒,相互作用,就产生这种或那种名称的物体”^⑤。

假使波意耳把他认为符合他的元素定义的物体如金、银、硫磺用表开列出来,无疑会有一些化学家懂得他的意思,但是他却把事情说得太含糊,并且他从来也没有说过他认为那些东西是元素。

值得注意的是,波意耳相信原子学说。他还认为化合作用是在基本粒子之间发生,对化学亲和力也有一些不错的想法。他说:

“存在这样的粒子团,其中粒子并不是非常紧密地附着在一起,但这些粒子可以在另一种微粒中相遇,同其中一些微粒结合,比这些粒子彼此之间的结合更为紧密。”^⑥

波意耳重复范·海尔孟的证明水可转变为土的实验,他不用柳树,代之以长得更快的 vegetable marrow^⑦,但是他得出的结论是它的物质大部分来自空气中漂浮的尘埃粒子。^⑧范·海尔孟认为气体不能收集在

① *ibid.* 350.

② *Sceptical Chymist*, 1661. 16.

③ *ibid.* 333.

④ *ibid.* 411.

⑤ *ibid.* 422.

⑥ *ibid.* 153; 见 *Origin of Forms and Quantities*, Birch, 1754, ii. 471.

⑦ 一种南瓜,其状如卵,长约 8—10 英寸。——译注

⑧ *Sceptical Chymist*, 1661. 107.

容器之中(见 42 页),而波意耳证明这能办到:只要用一个充满稀硫酸的瓶子倒置在盛着稀硫酸的盘子上,就可以从铁钉上把气体(氢)收集在瓶中。他说:“玻璃瓶中的空腔被空气所占据,因为空气有弹性,液体就不能再占有早先的位置。”^①他也用稀硝酸这样做,从而制得一氧化氮(见 43 页)。

波意耳定律

波意耳对空气压力的效应很感兴趣,这使他在 1662 年发现以他的名字命名的定律:气体的体积与压力成反比。他在压强大于大气压和压强小于大气压两种情形下都用实验证明了这个定律,在前一情形用的是有名的、盛有水银的 U 形管,后一情形用的是一个直的盛有水银的玻璃管,它可以立于水银槽上,上端界定一些空气。^②这定律有时也叫马略特(Mariotte)定律,但马略特一直到 1679 年才叙述这条定律,已经不能认为是新发现的了。为了说明空气的可压缩性,波意耳把空气粒子比作小弹簧、羊毛片或小海绵,在空气柱中较低处的“弹簧”受到其上面空气重量的压缩。(马略特用同样的比喻。)他也说过,压力可以解释为粒子的运动(如笛卡儿所假定的):“宇宙物质(以太)不停的扰动引起在它里面浮游的粒子彼此绕转,使得每一个颗粒力图把进入围绕自己中心的、自己运动所必须的一个小球范围的其他粒子赶出去。”——这是对笛卡儿的著名的涡旋学说的良好叙述。⁷³

波意耳推断^③空气至少由三部分组成:

- (i) 水蒸气和活的动物排出的蒸汽;
- (ii) 一种非常细小的产生光的感觉的地磁射气;
- (iii) 一种可压缩、能膨胀、有重量、能折光的流体。

^① *New Experiments, Physico - Mechanical touching the Spring of the Air*, 1660; 在他的这些实验的 Continuation(1682)中,他把这种气体叫做“人造空气”。

^② *A Defence of the Doctrine touching the Spring and Weight of the Air*, 1662.

^③ *General History of the Air*, 1692.

波意耳的燃烧实验

波意耳的燃烧实验,最初是同胡克一起合作的——胡克是他在牛津的助手,曾于 1659 年改进奥托·封·葛利克 1654 年发明的抽气机(图 37)。

波意耳在《关于火焰与空气的关系的新实验》(*New Experiments touching the Relation betwixt Flame and Air*, 1673)^① 中叙述在一个抽空的接收器中的燃烧实验。实验方法是把红热铁板放在钟罩下,用抽气机抽掉钟罩内的空气,然后,用一个固定在钟罩颈部的装置把可燃物质降落到热板上。如用纸卷上硫磺下降到纸板上,只见冒烟不见着火。但是,当放进空气时,波意耳看见“仿佛是各式各样的小火花,由其蓝色知为硫磺火焰”。他描述过蜡烛火焰及燃氢的火焰的熄灭,这促使他产生火焰不能没有空气而存在的想法。他用氢做的实验很有趣:

“把一种挥发性极大、有盐分的刺鼻液体(氢氯酸)滴到钢的锉屑上,混合物逐渐变热,从盛着它的玻璃瓶中放出非常臭的蒸气,这种蒸气可用烛焰点着,并能继续燃烧很长时间;我们把它通到接收器中,初次吸出空气时,它燃烧较以前更爆;同样进行第二次,第三次;但它跑光以后,即使通入空气,也不能再点着了。”^②

后来莱梅里在 1700 年也描述过从铁和稀硫酸作用放出的氢的燃烧现象,认为:巴拉塞尔士知道氢的可燃性这种说法是不正确的,但在杜尔凯·德·麦尔内(*Turquet de Mayerne*, 1655 年死在切尔西)的著作中却是这样说的。^③

但是,波意耳用火药得到非常奇妙的结果。落在真空中的热板上的火药粉慢慢燃烧,并不爆炸;“我们看见十分宽的蓝火焰,像硫磺焰,它延续时间如此之久,以致我们都感到非常奇怪”。在真空中,一个火药环只在受火镜加热的地方才燃烧,但通入空气时,呼的一下子,全部都烧掉了(实验五:用太阳光燃烧在真空中火药的尝试)。把

74

① *works*, ed. Birch, iii. 250.

② 引文被 Boulton 删节, Boulton. *The Works of the Honourable Robert Boyle, Esq.*, Epitomized, 4 vols. 8, London, 1699—1700, vol. iii. 224.

③ *Opera medica*, ed by Browne, London, 1700—1703, ii. 5, 150.

火药放在鹅翻中,也可在水下燃烧。把雷酸滴在真空中的热板上也会一下子爆炸。波意耳起初认为制作火药的硝石晶体中,混进一些空气,但他用了在真空中结晶的硝石制成的火药也得到了同样的结果。于是他得出结论:同硝石混合的物质,甚至在没有空气的地方也能燃烧,把硝石加热可以得到“与空气相仿的活化蒸气”。雷酸是由硝酸制成的。

波意耳说过(1681—1682),把磷封闭在玻璃管中,辉光会逐渐消失,因此他得出结论:“空气有一些活性物质不是被磷的烟雾消耗掉,就是被它驯化。”^①

波意耳的焙烧实验

1673 年,波意耳发表他的《使火与焰稳定并可称重量的新实验》(*New Experiments to make Fire and Flame Stable and Ponderable*)^②,其中描述在空气中焙烧金属,其重量增加。在他之前人们已经知道这个事实了,16 世纪的卡尔丹(Cardan)及其他人都提到过它(见 56 页)。波意耳发现 8 盎司的一块锡在敞口烧瓶中加热,重量增加 18 哞,他试验把锡放在甑中称重,封上口再加热,但空气膨胀把甑爆裂,“发出鸣炮般的声音”。于是他在敞口甑中加热 2 盎司锡,当尽可能多的空气被加热赶出以后,再封瓶。于是加热焙烧锡,然后冷却,截掉瓶口,波意耳“听见外边空气冲进来,因为把容器封口时,其中的空气已经非常稀薄了”。他忽略了由他的实验方法导致的空气的吸收,就下结论说,重量增加 12 哞是“从火对金属作用得到的”。波意耳认为火中的火粒子穿过玻璃被金属所吸收,从而推断火有重量。他还做出重要的观察:烧渣的密度小于金属的密度。

波意耳用来解释焙烧金属重量增加的理论,即火中有重量粒子的

^① *New Experiments, and Observations, made upon the Icy Noctiluca, 1681, 1682.*

^② *Works*, ed Birch, iii. 340. 这篇文章和 *Additional Experiments about Arresting and Weighing Igneous Corpuscles*, 都是波意耳的 *Essays of Effluvia* 的一部分。见 Mckie. *Science Progress*, 1934, xxix. 253.

固定(《怀疑的化学家》,1661, p. 212),也为贝克(Becher)^①、莱梅里和其他人所接受,但在1679年遭到谢吕宾·德·奥尔良[Chérubin d' Orléans,即弗朗索瓦·拉塞莱(Francois Lasseré)]的批评,他不同意的地方是因为他认为波意耳应该在打开瓶以前就该称过,并论证有重量的物质不能穿过玻璃。波意耳在一封谈到谢吕宾的信中,他作出一个惊人的陈述,说他曾经试验过在打开瓶之前先称,也得到重量增加的结果。^②昆刻尔曾证明波意耳的理论站不住脚,他证明一块铁红热时和冷却时是一样重,^③波尔哈维也做过类似的实验。^④

波意耳在他的《固定性的机械原因或产生》(*Mechanical Origin or Production of Fixedness*, 1675)中说,在空气中焙烧汞生成红色沉淀物(氧化汞),但“如更强更猛烈地加热……不用任何外加挥发剂,这沉淀不难还原成流动的水银。如果化学家和医生同意什么东西也没有加入就生成这种沉淀,那就很难解释从水银得到的物体的固定性和稳定性;因为什么物体也没有加进去,仿佛除了机械变化以外什么也没有进行……虽然,我承认我不是没有忖度到,以哲学的严格,这种沉淀不能自发地产生,而是一些有穿透性的火的粒子,特别是盐的粒子可能同水银颗粒相结合”。^⑤

76

波意耳做的各种各样的实验

1664年《关于颜色……的实验》(*Experiments … Touching Colours*)及1665年《酸碱假设的思考》(*Reflections upon the Hypothesis of Alcali and Acidum*),波意耳发现酸和碱的一些通性,像酸的酸味,酸作为溶剂的作用,从硫酐中沉淀出硫磺来,同植物染料(指示剂,例如石蕊、堇菜汁、胭脂虫及巴西木的煎剂)的作用,其颜色可被碱复原,而且,酸同碱的作用使两者的特征性质均消失生成中性的盐。

① *Physicæ subterraneæ*, Frankfurt, 1669. 195.

② *Works*, ed. Birch, v, 233; D. McKie. *Science Progress*, 1934, xxix, 253; 1936, xxxi, 55; *Annals of Science*, 1936, i, 269; *Ambix*, 1938, i, 143.

③ *Laboratorium Chymicum*, 1716. 31.

④ *Elementa Chemiae*, Leyden, 1732, i, 259, 362.

⑤ *Works*, ed. Birch, iii. 620.

波意耳描述了许多检验法,他是定性分析的奠基者。他提到过:铜盐使火焰带绿色;硝酸和盐酸和氨产生白烟(昆刻尔已提过);铁盐和棓子酊产生黑色(普林尼已知);钙盐和硫酸生成白色沉淀;银盐可被氯化物沉淀出来。这些大都早就知道了。

波意耳把铜和铋分别与升汞一起加热,制得无水氯化亚铜(“铜树脂”)和氯化铋(“锡玻璃”),并提到铋的硝酸溶液加水生成沉淀。他证明挥发性的碱(碳酸铵)同石灰一起蒸馏后,挥发性更大并且失掉同酸作用起泡的性质:^①“从某种熟石灰提取的碱化尿精,同中等浓度的矾油混合,会产生大量热,虽然尿精很浓,却根本不产生明显的气泡,或产生很少,它在其他实验中如同碱一样起作用。”他认为植物灰中的碱,在植物中并不存在,而是由燃烧生成的。他证明矾油与松节油一起蒸馏可得硫磺,^②但他不能肯定硫磺是否是硫酸的组成部分。

波意耳测定过许多液体和固体的比重,并且在 1665 年应用于冷冻混合物(例如硝酸和雪)。^③他描述过铅糖的蒸馏并认为蒸出的液体(含有丙酮)来自醋,醋剩下的一部分同铅化合,虽然其他人称为铅的“硫磺”,^④他还提到用明矾、钾碱以及铅糖使染料沉积的方法。^⑤

波意耳在有关磷的著作^⑥中,证实下列重要结果:(1)磷只在空气存在时才发光;(2)利用辉光可以检出极少量的磷(500 000 份水中 1 份磷可被检出);(3)它产生一种与磷酸不同的酸,把这个酸加热时出现小闪光(从亚磷酸产生磷化氢);(4)磷在橄榄油或其他油类中也呈现辉光,但在肉豆蔻油及大茴香油中就不呈现;(5)把磷长期暴露于空气中,空气中有一股强烈臭气(臭氧),这和可见的烟不同。

波意耳在《怀疑的化学家》中所表述的元素的观点对化学思潮产生很大影响,直接追随他的化学家不是经常明确地援引这些观点的,但它们的间接含义是明白的,虽然贝克和史塔尔的门徒——燃素派化学家仍然保留四元素学说以及古老的观念。

^① *Memoirs for the Natural History of Human Blood*, 1684; *Of the Reconcileableness of Specific Medicines to the Corpuscular Philosophy*, 1685; *Reflections upon the Hypothesis of Alcali and Acidum*, 1675; Birch, iii. 605.

^② *Sceptical Chymist*, 1661. 218.

^③ *New Experiments touching Cold*, 1665.

^④ *Sceptical Chymist*, 1661. 155, 231.

^⑤ *Experiments Touching Colours*, 1664.

^⑥ *New Experiments and Observations made upon the Icy Noctiluca*, 1681, 1682.

胡克 (1635—1703)

78

虽然波意耳对于空气在燃烧时所起的作用有一些想法,但他的叙述不清楚,提出头一个合理的燃烧学说的荣誉,不得不归诸他的助手胡克。罗伯特·胡克(Robert Hooke)生于怀特岛,原来他打算供圣职,但因体质太弱,转而从事科学的研究工作。他在牛津的耶稣教会中学习,相继为威利斯及波意耳的助手,后担任皇家学会实验室主任(1662)。伦敦大火以后,他任伦敦测量检查员,在此职能范围内,他积蓄了大量金钱,锁在一个铁箱中,死后被人发现。他有悭吝及好讥嘲的名声,^①据说,他死前两年从未上床或脱衣睡觉。他自称发现万有引力定律比牛顿还早。他因于1660年发现胡克定律而出名,这定律首先在1676年以字谜形式陈述: *ceiiinossstuu = ut tensio sic vis*, 1678年发表了一个明白的陈述。

1665年(又在1667年),胡克发表他的《显微术——用放大镜观察的微小物体的生理描述。附有关的观察及探究》(*Micrographia: or some Physiological Descriptions of Minute Bodies made by Magnifying Glasses With Observations and Inquiries thereupon*)。这书献给查理二世,其中有有趣的序言和显微镜下所见的东西的大量插图,也有一些木炭及打火石的火星的观察,还包括燃烧学说。^②

显然,胡克的燃烧学说出自波意耳的《怀疑的化学家》中的下述的话,^③如把木炭放在闭瓶中强热,它并不消失,但 *caput mortuum*(残渣)冷却时变黑色。然而,如引入空气,木炭就烧掉,粉碎成为白灰。所以波意耳清楚了解,在封闭容器中和暴露在空气中把物质加热所产生的效果是不同的。

胡克在《显微术》中没有叙述任何实验细节,但他根据未发表的观察提出了包括12个命题的燃烧学说,特别是他在其中说道:“(1)空气是所有硫素物体的万用溶剂;(3)进行溶解作用时产生大量的热,我们

79

① 但见 Andrade. *Nature*, 1935, cxxxvi. 358, 603.

② *Alembic Club Reprint* No. 5; Lysaght. *Ambix*, 1937, i. 93.

③ *Everyman* edit. 43; 见 van Helmont. 48.

称之为火;(5)溶解作用由一种固有的、同空气混合的物质产生,这种物质与固定在硝石中的东西即使不完全相同,也是极其类似;(6)在这种空气溶解物体的过程中,有一部分化合和混合或被溶解并转变为空气,与空气共浮沉。”胡克没能离析出空气和硝石所共有的组分——他在1682年称之为“亚硝空气”。波意耳也含糊地叫它空气中的“挥发硝石”。^①

胡克在1678—1679年间做了一些实验:^②他把一块质量为128喱的木炭放在盛满沙子的铁箱中,保持红热两小时,只减少 $1\frac{1}{2}$ 喱;把含有木炭的箱子安排得使其中的空气能用风箱使之流通,过一会儿火就熄灭了,空气“饱足”了。胡克还看到木炭和硫磺落在熔化硝石的表面上就亮晃晃地燃烧起来。

胡克在另一本著作《灯》(*Lampas*,1677)中,把他在《显微术》中提到的烛焰结构的描述加以扩充。他说“所谓火焰这种短促的一时发亮的物体”“不是别的,只是受热变成稀薄的、形成蒸气或烟的形状的油的一部分”,空气作用于其上,它“由于其溶解作用,吞掉其外面的部分……产生我们所见到的光;但从中间的烛心一直到焰锥顶端那部分并不变成亮焰,到了焰锥顶端,自由的空气才能达到并能溶解它们(形成亮焰)”。持一薄玻璃片或云母片横过火焰,可看到“焰锥中部既不发亮也不燃烧,只有焰的最外层表面才和自由的、未饱足的空气接触”。

“因此胡克假定,由于空气中存在有一些硝石中也存在的东西,所以它可以溶解可燃的物体自身,而放出的热就是溶解热,它类似于碳酸钾和硫酸这样一些物质溶解于水放出来的热。胡克的实验被梅猷所推进。

梅猷(1641—1679)

约翰·梅猷生于康瓦尔的卢厄附近的莫尔瓦,1658年入牛津瓦德翰学院学习,1660年被选为万灵学院的研究员,1670年在牛津取得民

① *Suspicions about some hidden Qualities of Air*, 1674.

② Birch. *History of the Royal Society*, London, 1756—1757, iii. 460f., 465, 469; 见 McKie. *Discovery*, 1935. 200; Lysaght, *Ambix*, 1937, i. 93.

法博士学位,但后来在巴斯和伦敦成为开业医生。^①他大部分的化学研究工作似乎是在牛津做的。1673年,他写完著作《医学哲学五论》(*Tractatus quinque Medico-Physici*),该书于1674年在牛津出版。^②他在这本书里面提出了有精巧及新创的实验作根据的燃烧和呼吸的学说。^③梅猷推断,空气中含有两种粒子,其中一种叫火-气粒子或硝-气粒子或硝气精(*spiritus nitro-aereus*),在燃烧和呼吸过程中,从空气中被取去,另一种粒子在这些过程后,仍在一小块体积中剩下来。

81

所有可燃物体都含有“硫素粒子”,燃烧时放出热量是由于硫素粒子和硝-气粒子剧烈碰撞而产生(这与胡克的理论不同,见第68页)。动物的体热是由于血液中的硫素粒子与吸入空气中的硝-气粒子相互作用的结果。威利斯的《血液燃烧的实验》(*Exercitatio de Sanguis Accensione*,1670)提出过类似的理论,但他假定在空气中存在有硝石的粒子。

火药能在真空中及水下燃烧(见64页),此时硝-气粒子是由硝石提供的;它含在硝石的酸(硝酸)的组分中。硫磺不含酸;燃烧硫磺或在空气中氧化黄铁矿制成的硫酸是由硫磺和硝-气粒子生成的。

梅猷提到,把金属锑的粉末放在一块大理石板上,用火镜加以焙烧,尽管损失掉大量的烟,残余的烧渣比原来金属还重——汗梅禄·波皮乌斯(Hamerus Poppius 1618)及勒·费佛尔(1660)都报告过这个实验并解释为这是由于光的固定。梅猷说,大气中的硝-气粒子固定于金属中所得的产物和硝酸对锑的作用所产生的固体再加热而得的产物完全一样。

梅猷用精巧的实验证明:只有一部分空气参与燃烧和呼吸过程,他还清楚地认识到这两过程本质是一样的。他在一个倒置在水中的玻璃球内,点着一支蜡烛(图40)。用玻璃虹吸管使球内外水面相齐,然后把虹吸管迅速地抽掉。球内水面上升,证明一些空气消失了。当蜡烛熄灭时,还剩下大量空气,但这些剩下的空气不能支持硫磺和樟

82

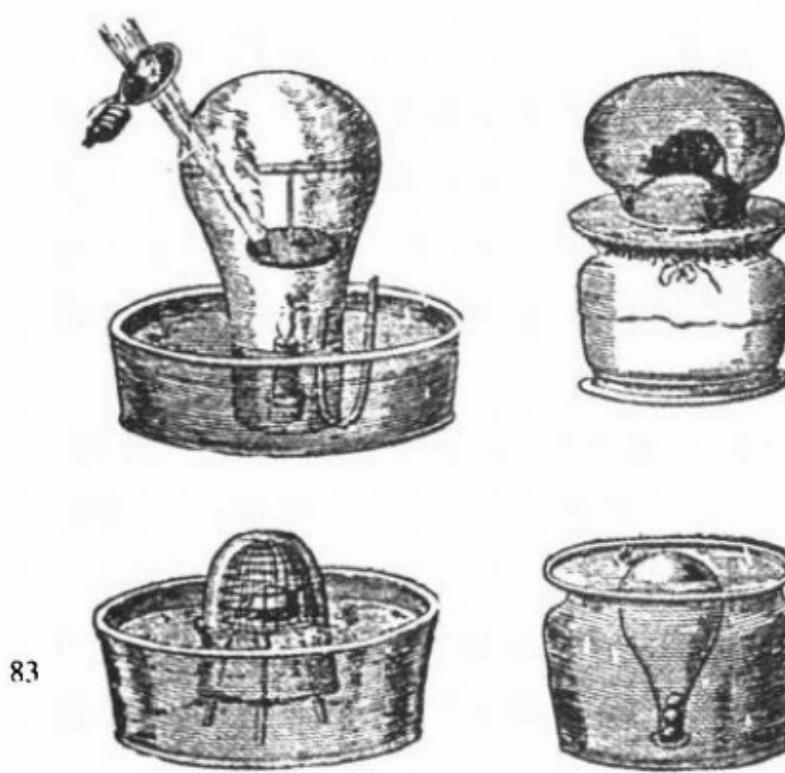
^① Hartog. *Dict. Nat. Biogr.*, 1894, xxxvii. 175; *ibid.*, 1909, xiii. 175; Gunther. *Early Science in Oxford*, 1923, vol. i., T. S. Patterson. *Isis*, 1931, xv. 47; McKie, *Nature*, 1941, cxlviii. 728; *Phil. Mag.*, 1942, xxxiii. 51; Partington. *Isis*, 1956.

^② 在 Ostwald's *Klasiker*, No. 25 中有 F. G. Donnan 的选译,全译见 *Alembic Club Reprint*. No. 17.

^③ H. B. Dixon, B. A. *Report*, 1894, 594.



图 39 约翰·梅猷(1641—1679)



83

图 40 梅猷的实验(1674)

插图表示正文中所述的燃烧及老鼠呼吸的实验;以及由于老鼠的呼吸使界定的水面上空气减缩以及把铁弹子与稀硝酸产生的一氧化氮收集在倒置的烧瓶中。

脑的燃烧(硫磺或樟脑放在球内的小架子上,利用火镜加热使之燃烧)。为了保证通过火镜的光达到樟脑,梅猷用一个小纸片使玻璃上有一部分地方除去第一次燃烧时所沉积下来的烟炱,这小纸片用粘在它上面并且通到瓶外的线来拉曳。

在水面上的球中燃烧蜡烛使空气减缩曾被许多人描述过,其中有拜占庭的费洛(Philo)(公元前 2 世纪),罗伯特·福腊德(Robert Fludd)(1617)和范·海尔孟(见 43 页),但他们没有使内外水面相齐,并且一些空气可能由于受热成为气泡逸出。卡尔·威廉·舍勒(Carl Wilhelm Scheele)(见 105 页)后来把烧瓶口压在一块软蜡中,但梅猷用虹吸管的办法更巧妙。

梅猷把硝酸与钢球作用产生的氧化氮收集在一倒立的烧瓶中(图 40),并且用实验证明这种气体服从波意耳定律(见 62 页)。由于在烧瓶里水面上的空气中生成一

氧化氮,他发现 $\frac{1}{4}$ 的空气由于与气体缩合,并且产物溶解于水而被除去。(这表示氧与氧化氮化合。范·海尔

孟曾发现硝酸与金属作用产生的气体与空气接触变红。)

如果把老鼠养在为膀胱膜所封闭的空气中,其内部空气减少可从外界压力使膀胱膜向内凹入看出。如把老鼠同一根点着的蜡烛放在一起,老鼠活命的时间只有没有蜡烛的器皿中的老鼠的一半,由于蜡烛的燃烧,空气缩减了 $\frac{1}{30}$,一只老鼠引起空气缩减 $\frac{1}{14}$,所以蜡烛熄灭后,老鼠还能多活一会儿。

梅猷发现新鲜的动脉血液放在真空中会发泡沫并放出气体,但停置以后,就不行了。他说,血液因呼吸而被加热,而不是像以前设想那样,因呼吸而冷却,他还说热产生于肌肉中。^①拉瓦锡^②错误地认为热在肺中放出。虽然娄威(Lower)^③发现肺中的血液,因吸入空气带上鲜红色(胡克在1667年已经注意到了),从而提出血液从空气中吸收“硝气精”,但他没有描述过任何燃烧的实验。^④

梅猷对亲和性的见解十分清楚。他说:“当盐的酸精(HCl)与一个挥发性盐(氨)凝结时……虽然混合的盐(酸和碱)似乎被破坏了,但它们可以用未受损伤的力量使彼此分开,正如当硝砂同酒石盐(K_2CO_3)一起蒸馏所发生……其原因在于盐的酸精与任何固定盐结合比同挥发性盐结合更加紧密,所以它立刻离开挥发性盐为的是可以同固定盐形成更紧密的结合。”他也十分清楚地叙述关于硫酸可从硝石中置换出更容易挥发的硝酸,这段文字很久之后才被贝尔托莱(Berthollet)(见131页)弄得更精确。梅猷说:

84

“无疑,因为硝石的挥发酸盐(HNO_3)被更固定的硫酸从同碱盐的结合中离析出来,受到不超过精馏硝精的热而上升……这种观点的确实证据是:有小块物质留在甑中……非常像硫酸酒石(K_2SO_4),且的确能代替它。”

① Bayliss:《普通生理学》(General Physiology, London, 1915, 606)引用一些梅猷论呼吸的话,并且说:“梅猷认为燃烧在肌肉中进行是正确的,但他说也发生在血液中就不对了。”有关的句子是在 Tractatus quinque, 1674. 152: “quoniam calor iste in animalibus, per exercitia violenta excitatus, etiam ab effervescentia particularum nitro - aerearum et saline - sulphurearum in partibus motricibus ortus, partim provenit, ut alibi ostendetur.”(这段话 Alembic Club Reprint 译错了。)

② Œuvres, Paris, 1862, ii. 232.

③ Tractatus de corde, 1669. 61, 166f.

④ Sir M. Foster. Lectures on the History of Physiology, Cambridge, 1901. 181f.

让·莱

我们不能从波意耳、胡克和梅猷所开辟的真正发现的道路走向燃素学说的丛林时,对让·莱(Jean Rey)一字不提。他是一位佩里果的医生,早在他们三位之前在1630年就发表一篇论文:《关于焙烧锡和铅重量增加原因的研究》(*Sur la Recherche de la cause pour laquelle l'Estain & le Plomb augmentent de poids, quand on les calcine*),戈贝(Gobet)在1777年重印过。^①莱用夸饰的文体说他“花费几小时”考虑焙烧锡和铅重量增加(当时熟知此事)的原因并得出结论:这是“浓密的空气”“混进烧渣中”的缘故(*c'est l'air qui se mesle parmi la chaux de l'estain & du plomb qu'on calcine, qui l'augmente de poids*)。莱说他做了一些焙烧锡的实验。但他从来没有说过烧渣形成是由于全部或部分空气同金属结合,重量的增加就是由于这种结合。他的想法有趣但是浅薄,其重要性也被估计过高。莱明确指出重量增加不会超过某一限量,“造物主以其不可思议的智慧,总是设置有她永不逾越的界限(*s'est ici mise des barres qu'elle ne franchit jamais*)。”

燃素学说

约翰·约阿希姆·贝克(Johann Joachim Becher 1635—1682)1635年生于施派耶尔,曾在英国居留一段时期,据说死于1682年。他在1669年出版一本书,书名是《地下的自然哲学》(*Physicoz subterraneoz*)。他说:物体的组成部分是空气、水及三种土质,一种是可燃的[*terra pinguis*(油状土)],第二种是汞状的,第三种是可熔的或玻璃状的。这三种土质和炼金家的硫磺、水银和盐相对应。燃烧时,“油状土”被烧掉了。

乔治·恩斯特·史塔尔(Georg Ernst Stahl)1660年生于安斯巴赫,在耶拿学医,后讲授化学,1687年成为萨克斯-魏玛公爵的医生。1694

^① *Alembic Club Reprint*, No. 11; McKie. *The Essays of Jean Rey*, 1951.

年成为哈雷新建的大学的医学和化学教授,但 1716 年他离职去做柏林的普鲁士王的御医,1734 年他死在柏林。他的性格阴郁。史塔尔的著作常是晦涩的,还有些用拉丁文和德文混合写成,其中还夹杂着带拉丁文变格词尾的炼金术的符号。虽然史塔尔在年轻时相信炼金术,但后来提出警告,反对炼金术的欺诈性,并且作为金属不能在土中“成熟”成金子的证明,他说到不列颠的锡同腓尼基人采掘时的锡仍然一样——“煮不硬的一种特殊的腐败的蛋”。

1703 年,史塔尔重印了贝克的著述,并作了一个长的评注,他在讲课及教科书[《化学基础》(*Fundamenta Chymia*) 1723]中传播修正过的贝克的观点。他把贝克的油状土改名为燃素(他写成希腊字 $\phi\lambdaογιστὸν$)这字已经被哈比流斯(拉斐尔·艾林)[*Hapelius* (Raphael Eglin)](1606)、森纳尔(Sennert, 1619)和范·海尔孟(见 43 页)在同一意义下使用过。燃素是“火质和火素而非火本身”,它从燃烧的物体中做一种快速的转动逸出,它包含在所有可燃物体中,也包含在(能烧成烧渣的)金属里面。烧



86

图 41 J.J. 贝克(1635—1682)

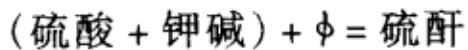


87

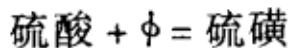
图 42 G.E. 史塔尔(1660—1734)

过的产物可复原为原先的物质,只须任何含燃素的物质,像油、蜡、木炭或烟炱(它几乎是纯燃素),提供给它燃素。锌加热变红时,以明亮的火焰燃烧起来,因此燃素(ϕ)跑掉了。白色的残渣是锌的烧渣。如果把它同木炭(富于燃素)一起加热,锌就蒸馏出来。所以,锌的烧渣 $+ \phi =$ 锌。其他金属也是一样。如燃烧磷,就产生一种酸性物质,放出大量的热和光。所以,磷 = 酸 + ϕ 。如把酸和木炭一起加热,酸吸收了燃素,磷又重新产生出来。

1697年,史塔尔“证明”硫是硫酸(元素)和燃素的化合物:硫磺燃烧有火焰(因为燃素逸走),生成硫酸(史塔尔使人注意硫酸的直接生成):硫磺 = 硫酸 + ϕ 。如果我们能把燃素重新放回硫酸中,我们就会得到硫磺。为了防止酸受热挥发,首先用钾碱“固定”,所得的盐(硫酸钾)同木炭(富于燃素)一起加热,生成暗褐色的物质,与用钾碱和硫磺共熔所制取的“硫酐”完全一样:



从这些实验马上可以得到:



燃素是一种物质,有时是火质,有时是干土质(烟炱),有时是油状要素(存于硫磺、油、脂肪、树脂中),有时是从燃着的蜡烛发射出的不可见的粒子。它含于动物物体、植物物体、矿物物体中,它在各种物体中都是一样的。燃素能由一种物体转移到另一种物体,它是金属性质、颜色(如烟炱及普鲁士蓝)、气味(如硫的化合物、精油等)的根源。盐是酸和碱的化合物。各种碱是不一样的(史塔尔能区别开钾碱和钠碱)。但所有酸都是万用酸——硫酸变来的。硝酸是硫酸和燃素的化合物。发酵是缓慢的燃烧。酒精是水和燃素的化合物;酒精燃烧时,燃素跑掉后,就剩下了水。

史塔尔把正确的燃烧和焙烧学说弄倒了。实际上,加入燃素就是除去氧;除去燃素,就是加入氧。他忽略了化学变化的定量方面,不考虑当时已经知道的关于气体的各种事实,一点也不注意原子学说。他关于酸的理论是错误的。但另一方面,他表示不赞成炼金术和炼金术的三种要素(盐、硫磺、水银),他的理论把大量事实联系在一起,组成一个首尾一贯、条理井然的错误学说,并建议新的实验,引导到新的发现。

随着时间的推移,人们对燃素学说提出了各种各样的修正。卡文迪许(1766)提出:可燃空气(氢)就是燃素;包梅(Baumé, 1777)提出:可燃要素是由火质和一种土质以各种比例组成,金属焙烧时失去燃素,并且吸收纯火或火和比例较少的土的结合物。马凯(Macquer)认为燃素就是光质;金属和可燃物燃烧时失去它,同时与空气或者其最纯部分化合。烧渣取了燃素还原成金属反而变轻,这困难可以用不同的方法解释。史塔尔^①说,加入元素就减少重量(*per accessionem enim partium inflammabilium levius fit concretum*);舍费尔(Scheffer)(1757)认为金属重量增加还是减少要看燃素从其中除去还是添加于其中;查登农(Chardenon)(1764)区别开比重(密度)和绝对重量(重量);他认为化合物中有比空气轻的元素就力图上升。居东·德·莫尔渥(Guyton de Morveau)(1772)说燃素比空气或最稀薄的介质轻,在这种介质中,减少物体的重量。芬涅尔(Venel)(1750左右)认为燃素有负重量,这理论为格伦(Gren)(1786)所接受,但被J.T.迈耶尔(J.T. Meyer, 1790)及亨登堡(Hindenburg)(1790)批判之后,格伦就放弃了这个理论。⁸⁹

拉瓦锡的氧的燃烧学说建立以后,曾企图保留燃素学说的某些要点以便解释燃烧中发出的热和光。陆波克(Lubbock, 1784)、加多林(Gadolin, 1788)及李希特尔(Richter, 1791)假设可燃物含有与燃素(ϕ)结合的物质基,氧气是与热质(caloric)结合的物质基质。燃烧时,两种物质基彼此吸引而化合,同时燃素和热质借亲和力而结合,结果着火,发光。只有到能的概念被接受之后(1850年左右),才不再感到需要关于燃烧的热和光的诸如此类的解释了。

^① *Fundamenta Chymiae*, 1747, Pars iii. 375; Partington and McKie, "Historical Studies on the Phlogiston Theory" (燃素理论的历史研究), Parts i - iv, in *Annals of Science*, 1937, ii. 361 (燃素的轻浮性); 1938, iii. 1 (燃素的负质量), 337 (燃烧中的光和热), 1939, iv. 113 (学说的终局); Partington, *Scientia*, 1938, lxiv. 121.

第六章 气体的发现

气体的发现

我们不难理解为什么气体的发现及其性质的研究在化学研究中为时颇晚。范·海尔孟在 1630 年左右发明了气体(gas)这个名词,他至少描述过两种气体——“野气”(二氧化碳)和“油气”(不纯的氢气或沼气),还认为气体不能容纳在器皿中。罗伯特·波义耳可能是头一个收集气体的人,他还知道氢气是可燃的(见 63 页)。

1719 年,莫瓦垂·德勒孟(Moitrel d' Element)才描述在水面上操作空气法。1727 年,斯蒂芬·黑尔斯牧师(Rev. Stephen Hales)出版他的《植物静力学》(Vegetable Staticks),书中描述气体的一些实验,但他满足于测量气体的体积而不去研究它们的性质,因而没能发现个别的气体。

1754 年,约瑟夫·布莱克(Joseph Black 1728—1799)重新发现“固定空气”(二氧化碳)。1766 年,亨利·卡文迪许仔细地研究这种气体和波意耳发现的可燃空气(氢气),他描述了一些气体操作法,并且是头一个在水银面上收集可溶气体的人。

约瑟夫·普里斯特利(Joseph Priestley 1733—1804)是利兹的非国教牧师,他利用空闲时间进行科学的研究。从 1770 年起,他发明许多气体操作装置,有些现在还在应用。他发现许多新气体,他除了在水面上收集气体外,还在水银面上收集可溶性气体(氨、氢氯酸、二硫化碳)。

黑尔斯

斯蒂芬·黑尔斯在剑桥的圣体学院(Corpus Christi College)学习,是密德尔塞克斯郡特丁顿的牧师——他不就温泽尔的牧师会会员职使他能献身于科学研究及教区的职务——他主要工作是在植物学方面。但是他的两本书,《植物静力学》(1727)及《血液静力学》(Haemastatics, 1733)有一些有趣的化学方面的观察。他的化学研究工作(可能受牛顿的影响)完全是定量的,是忽略所研究物质的定性化学特征而得到不多结果的一个典型实例,但是他的实验启发了布莱克和普里斯特利。他企图通过把物质放在枪筒中加热,然后在水面上收集产生的气体来测定从各种物质所能抽出“空气”的总量(图44)。他用的材料有煤(能生煤气)、铅丹和硝石(能放出氧气)、铁屑和稀硫酸(能放出氢气)、铁屑和稀硝酸(能生氧化氮)。对黑尔斯来说,这些气体都是“空气”;他把这些气体测量完了以后就弃去了。他在关于呼吸的一些实验中发现,假使在呼气和吸气间,让空气通过用钾碱湿润的破布的活门,他呼吸有固定体积的空气经历的时间或许可以更长一些。但他没有进行这个实验,“怕因此伤害我的肺”。他发现,当磷在密闭器中燃烧,有更多的空气被吸收。

黑尔斯于是得出一个含糊的结论:^①“动物、植物、矿物物质均富有

91



图43 斯梯芬·黑尔斯(1677—1761)

92

^① *Vegetable Staticks*, 1727. 313f. 见 Ramsay. *Gases of the Atmosphere*, 1915; Clara M. Taylor. *The Discovery of the Nature of the Air (Classics of Scientific Method)*, 1923. 33f.; A. E. Clark - Kennedy. *Stephen Hales*, Cambridge, 1929.

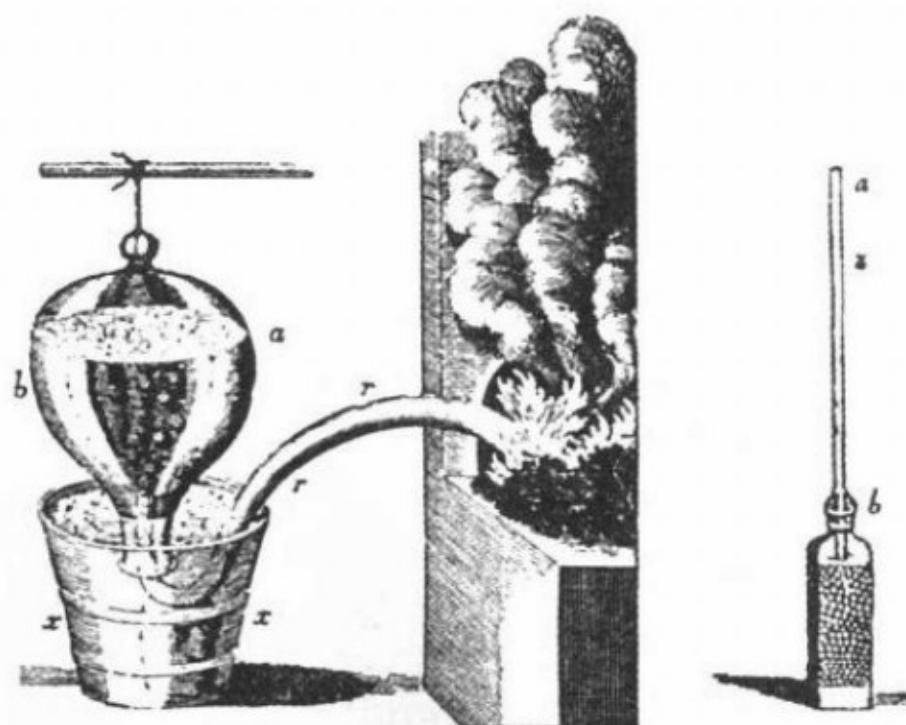


图 44 黑尔斯所用的装置

左方图是在火中加热的枪筒(r)。在桶(xx)的水面上把气体收集到球(ab)中。右边的图是瓶中水银面上充满正在发酵的豌豆,放出气体的压力推动竖直管(ab)中的水银,(ab)牢固地固定在瓶中并且深插在水银当中,豌豆浮在水银面上。

空气”,并且空气的存在使它们“带有气味”。他说^①植物可能通过叶子从空气中吸收养分(普里斯特利后来说他也有这种看法)^②。他强调,“弹性并非空气粒子的本质不变的性质,如我们所知,空气粒子受到空气中大量的酸性粒子、硫素粒子和盐素粒子的强烈吸引,很容易从弹性状态变为固定状态”;并且也能再一次恢复成弹性状态。他把空气当成一个元素。

布 莱 克

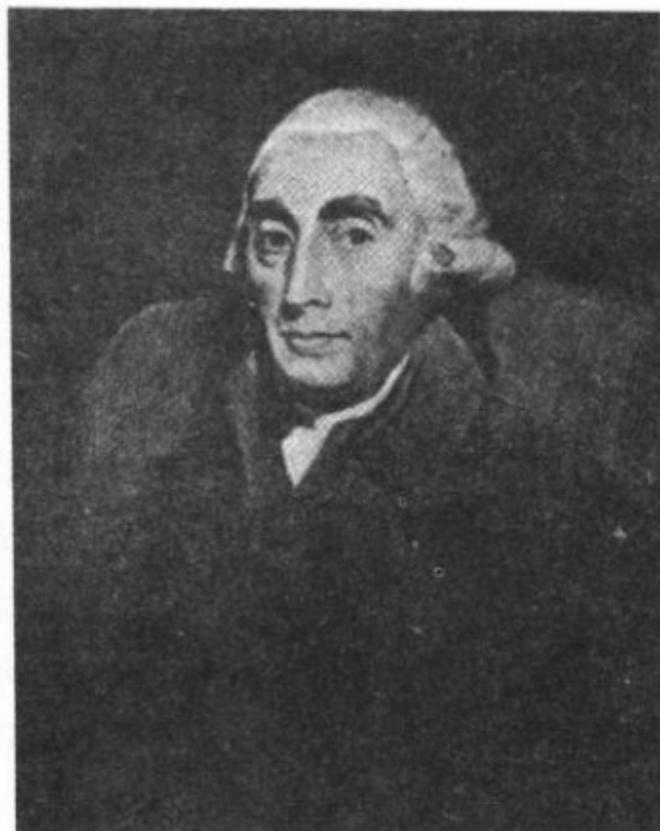
约瑟夫·布莱克(Joseph Black)出生在波尔多,他的父亲是生在贝尔法斯特的苏格兰人后裔,在波尔多经营酒业。约瑟夫在格拉斯哥大

① *Vegetable Staticks*, 1727, 325.

② Rutt. *Memoirs of Priestley*, 1832, i, 299.

学学医(1746),医学教授兼化学讲师和开业医生科兰(Cullen)博士对他影响极大,^①布莱克就在他的实验室里工作。1750年(或1751年),布莱克移居爱丁堡,1754年6月他提出博士学位论文:《论胃中食物产生的酸,兼论白镁氧》(*De Humore Acido a Cibis orto, et Magnesia Alba*)。^②文章附有有趣的附录:弱性碱与苛性碱的关系的化学实验及其解释。1755年6月,在爱丁堡哲学会宣读它的扩充的英文本,并在1756年^③出版,题目是《关于白镁氧,生石灰和其他碱性物质的实验》(*Experiments upon Magnesia Alba, Quicklime, and some other Alkaline Substances*)。1756年布莱克继科兰任格拉斯哥的解剖学教授及化学讲师职位,但这工作始于1750年。把解剖学教授职调换成医学教授职。1766年,他继科兰任爱丁堡的化学教授,直到1799年他坐在椅子上平静地死去为止。他最后一次任教是在1796—1797年度。布莱克讲课很受欢迎,他备课和准备讲课实验很认真。他有一个学生叫本杰明·拉士(Benjamin Rush 1745—1813),后来(从1799年起在费拉德尔非亚)成为美国第一位化学教授。

布莱克一般不重视假设,除非它是建立在实验基础上。他欢迎拉瓦锡的新观点,也正是出于这个理由才教授它。罗比逊(Robison)说:“从没有任何对化学知识的特殊趣味的学生听他课的笔记中,都可以归纳出许多东西。”学生记录他讲课的手抄本仍保存着:^④某些讲课记录1770年在伦敦匿名发



94

图45 约瑟夫·布莱克(1728—1799)

① Dobbin. *Annals of Science*, 1936, i. 138.

② Transl. by Crum Brown. *J. Chemical Education*, 1935, xii. 225, 268.

③ *Essays and Observations, Physical and Literary, read before a Society in Edinburgh, and published by them*, Edinburgh, 1756, ii. 157—225; reprinted with Cullen's *Memoir on the Cold Produced by Evaporation*, Edinburgh, 1777, 1782; *Alembic Club Reprint No 1*.

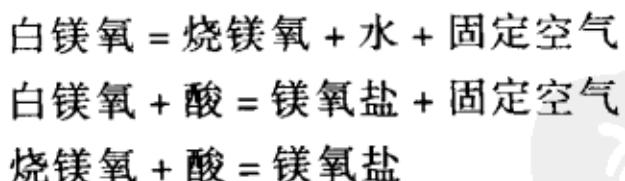
④ Mckie. *Annals of Science*, 1936, i. 101.

表,题目是《热的一般效应之探求,兼评混合物理论》(*An Enquiry into the General Effects of Heat, with Observations on the Theory of Mixture*);罗比逊在1803年在爱丁堡出版了更完整的记录:《化学原理讲义,已故约瑟夫·布莱克在爱丁堡大学授课,现据他的手稿出版》(*Lectures on the Elements of Chemistry, delivered in the University of Edinburgh; by the late Joseph Black, M. D., now Published from his Manuscripts*,二卷,四开版)。⁹⁵

布莱克做过熔解和蒸发潜热的重要实验,并约从1758年起(完全的是在1761年)在讲课中加以阐述。大约在1760年,他确认物体有不同的热容量或比热容。他的潜热观念对当时的格拉斯哥的仪器制造者詹姆斯·瓦特(James Watt)在1765年发明改进的冷凝蒸汽机有很大助益。^①

布莱克关于碱类的研究

布莱克证明把白镁氧[碱式碳酸镁, $x\text{MgCO}_3, y\text{Mg(OH)}_2, z\text{H}_2\text{O}$]加热,放出一种气体,他称为固定空气,这就是范·海尔孟的“野气”(见43页)。残余物烧镁氧(MgO)比白镁氧轻且更显碱性。布莱克把称量过的白镁氧放在玻璃曲颈瓶中加热,发现“在这种粉末的挥发性成分中,只有一小部分是水;其余的似乎不能以可见形式容纳在容器中……焙烧镁氧失去的挥发性物质大都是空气,所以,烧镁氧同酸混合时不放出空气也不起泡”。由此:

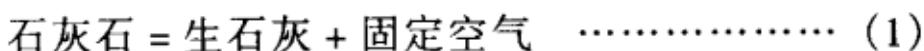


布莱克提到黑尔斯曾“证明碱性盐含有大量固定空气,加入纯酸后,它们就大量逸出”。布莱克也做过关于在烧瓶中的白镁氧用酸处理重量减少的实验。

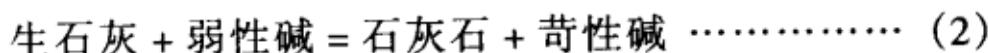
^① Ramsay. *Life and Letters of Joseph Black*, 1918; Thomson. *History of Chemistry*, ii. 313; Lord Brougham. *Works*, 1872, i, 1f., 477——Brougham 听过布莱克的课; McKie and Heathcote. *The Discovery of Specific and Latent Heats*, 1935; Tilden. *Famous Chemists*, 1921, 22; Agnes M. Clerke. *Dict. Nat. Biogr.*, 1908, ii. 571.

布莱克进而转移注意力于石灰石和生石灰,弱性碱及苛性碱。他发现石灰石加酸后冒气泡,放出固定空气。把石灰石加热就生成石灰(与白镁氧显著不同)和极微量的水,相当大的重量减少是由于固定空气的逸出:

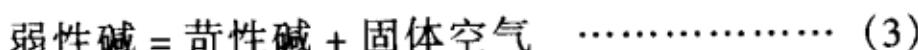
96



在布莱克时代,人们已经知道三种碱:植物的(钾碱)、海水的(钠碱)和挥发的(氨),每种碱都有弱性的及苛性的两种。当时已经知道,弱性碱(碳酸盐)用熟石灰处理后可转变为苛性碱。杜哈美(Duhamel)在1736年及马格拉夫在1757年已经通过化学实验区别开钾碱和钠碱。杜哈美在1747年已经证明,石灰石燃烧成生石灰时,重量减少,当把生石灰暴露在空气中又能慢慢复原。布莱克发现,如果一定重量的石灰石按照方程式(1)转变为生石灰,那么把生石灰用水熟化,再把所得熟石灰与弱性碱(碳酸钾)一起煮,弱性碱就转变为苛性碱,并且复原得原有重量的石灰石:



由方程式(1)和(2)证明:



“假如把生石灰同溶解的碱混合，它表现出对固定空气的吸引力超过对碱的吸引力。生石灰夺去盐中的空气，本身变为弱性的，而碱变得腐蚀性更大，或者说表现其天生的苛性程度即对水的强烈的吸引力。它被空气饱和时间越长，这种吸引力就越不显著。挥发性碱（碳酸铵^①），如果除掉其中的空气，除了上述对各种物体吸引之外，同样表现出其天然的挥发性，原先这种挥发性由于它被空气固着，多少被抑制了，这正如由于加入酸被抑制一样。”

又“正如石灰土质和碱质强烈地吸引酸，并能与酸饱和，它们同样也吸引固定空气，并在寻常状态下与固定空气饱和，如果我们把酸和碱质或土质混合，就有固定空气放出……这是因为碱性物体吸引空气比吸引酸的力量弱，并且因为酸和空气不能同时与同一物体结合”。

把石灰石溶解在酸中，就产生气泡，放出固定空气，并生成盐。在此溶液中，加入弱性碱，原来重量的石灰石又沉淀出来，这时不产

① 商品碳酸铵主要是重碳酸盐 NH_4HCO_3 、甲氨酸盐 $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{ONH}_4$ 和少量正碳酸盐 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的混合物。

97

生气泡是因为弱性碱中的固定空气与石灰结合生成石灰石。熟石灰不含有比其余组分更有苛性的任何组分,且“因它的任何组分可溶于水,所以整体也能被溶解”。苛性碱不含或仅含微量已经被水溶解的生石灰。

“生石灰并不吸引最寻常的这种空气,但能够与特殊的一种空气结合……这种空气,我们已经命名为固定空气,这名称可能很不合适,但是我觉得用一个在哲学中常见的字,总比在对这个物质有更充分的认识之前,就发明一个新名字更妥当一些。”我们已经在第 80—81 页上见到,固定空气的定义与范·海尔孟的气体的定义是一致的,这词也是布莱克从范·海尔孟那里借来的。

德国的化学家约翰·腓特烈·迈耶尔 (Johann Friedrich Meyer) 在 1764 年出的一本书中反对布莱克的理论,这本书有一个特别的题目,即《关于生石灰、弹性物质、电物质、纯火质、原万用酸的性质的化学实验》(*Chymische Versuche zur näheren Erkenntnis des ungelöschten Kalchs, der elastischen und elektrischen Materie, des allerreinsten Feuerwesens, und der ursprünglichen allgemeinen Säure*)。迈耶尔认为,石灰石燃烧时,从火中取走“油状酸”(acidum pingue),当“油状酸”转移到弱性碱上,弱性碱就变成苛性碱。因为石灰石和碱总是加酸产生气泡,所以加酸不产生气泡的生石灰和苛性碱已经被“油状酸”所饱和。雅克昆 (Jacquin, 1769) 捍卫了布莱克的理论,温采尔 (Wenzel, 1777) 也接受了这理论。威格里布 (Wieglob, 1767)、克朗兹 (Cranz, 1770) 和斯迈斯 (Smeth, 1772) 支持迈耶尔的理论。拉瓦锡 [《物理化学简论》(*Opuscules Physiques et Chimiques*), 1774] 高度赞赏迈耶尔的著作,还把许多布莱克的工作归功于雅克昆。

布劳汉姆勋爵 (Lord Brougham) 说布莱克曾在课堂上演示从蜡烛上的瓶中滗析固定空气的实验;他还通过一管子呼气到石灰水中,石灰水变浑浊,证明呼出的空气中含有固定空气,并且证明把空气鼓到红热木炭上生成固定空气。麦克布莱德 (Macbride)^①更进一步做了一些固定空气的实验,柏格曼 (Bergman) 在 1774 年发表关于固定空气的长篇论文,称它为“气酸”。1772 年,普里斯特利说,^②“固定空气可能有酸

① *Experimental Essays*, London, 1764.

② *Phil. Trans.*, 1772, 153.

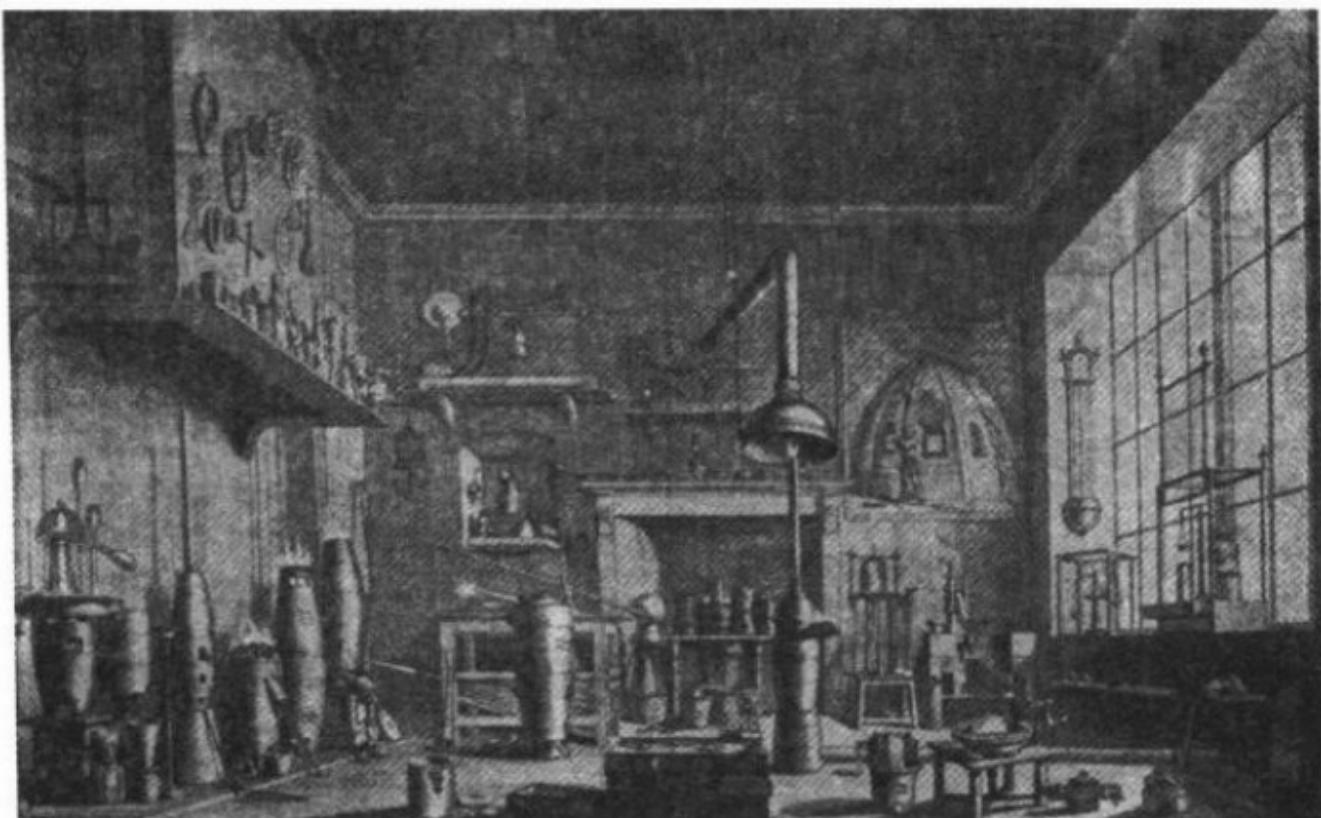


图 46 1765 年的化学实验室

(From W. Lewis, *Commercium Philosophico Technicum; or the Philosophical Commerce of the Arts*, London, 1765.)

的性质(尽管酸性很弱很特别),这事不是没有可能的……我荣幸地收到了乌普萨的柏格曼先生的信,关于这个问题……他说,固定空气能使蓝石蕊汁变红”。布莱克已经明确说过:固定空气的性质像酸。^①他还确知它对动物的作用,它是由呼吸、发酵和燃烧木炭产生,并推知空气中存在少量的固定空气(1757)。^②

卡文迪许

亨利·卡文迪许——虽然他是得文郡的公爵二世的孙子,但冠以 Honourable(贵人)是不对的——他受过良好教育,献身于科学的研究,他把城中邸宅装备成一个实验室。他性格孤僻,特别怕羞,不让别人给他画像,现在仅存的他的画像是画家暗中速写的。布劳汉姆勋爵说卡

① *Alembic Club Reprint*, No. 1. 22.

② *Lectures on Chemistry*, 1803. ii, 87f. ; McKie. *Annals of Science*, 1936. i. 101.

100



图 47 亨利·卡文迪许(取自
大英博物馆中的肖像)

1785 年后,卡文迪许似乎没做什么化学实验。

文迪许“一生中说的话可能比任何活到 80 岁的人都少”。虽然他并不吝啬,他死时还是很富有的。^①

除了他的化学研究工作以外,卡文迪许还做过热学和电学方面的重要研究,但大都没有发表。他头一个测定盐溶液的电导率,他能区别开电量和场强。他证明中空导体内部没有电荷,从而给反平方定律一个实验证明。他做过关于潜热和比热容的实验——可能知道一些布莱克的实验和理论——他反对热质学说,他认为热存在于物体粒子的内部运动中,他说这是“伊萨克·牛顿爵士的意见”,但实际上这是弗朗西斯·培根 (Francis Bacon) 的意见。^② 1785 年后,卡文迪许似乎没做什么化学实验。

卡文迪许关于气体的实验

卡文迪许的第一个化学著作是他的论文《论人工空气,1766》(*On Factitious Airs, 1766*)^③,论文分成三部分。“人工空气”这个词波意耳已经用过。卡文迪许说:“所谓人工空气的意思是指任何种类的空气,它以非弹性状态含于其他物体中,并通过人工方法从中提取出来”,并举布莱克的固定空气为例。他描述过的气体的操作方法有:把气体收集到装满水的瓶中(瓶倒置在没有架子的集气槽中,用绳把瓶支住);使气体通过水下面的漏斗向上流,从而把一个瓶中的气体转移到另一瓶

^① G. Wilson. *Life of Cavendish*, 1851; Lord Brougham. *Lives of Philosophers of the Time of George III*, Edinburgh, 1872; *Scientific Papers of Cavendish*, 2 vols., Cambridge, 1921; Tilden. *Famous Chemists* 1921. 41.

^② Gregory. *Ambix*, 1938. ii, 93.

^③ Phil. Trans., 1766. 141; *Scientific Papers*, 1921. ii, 77.

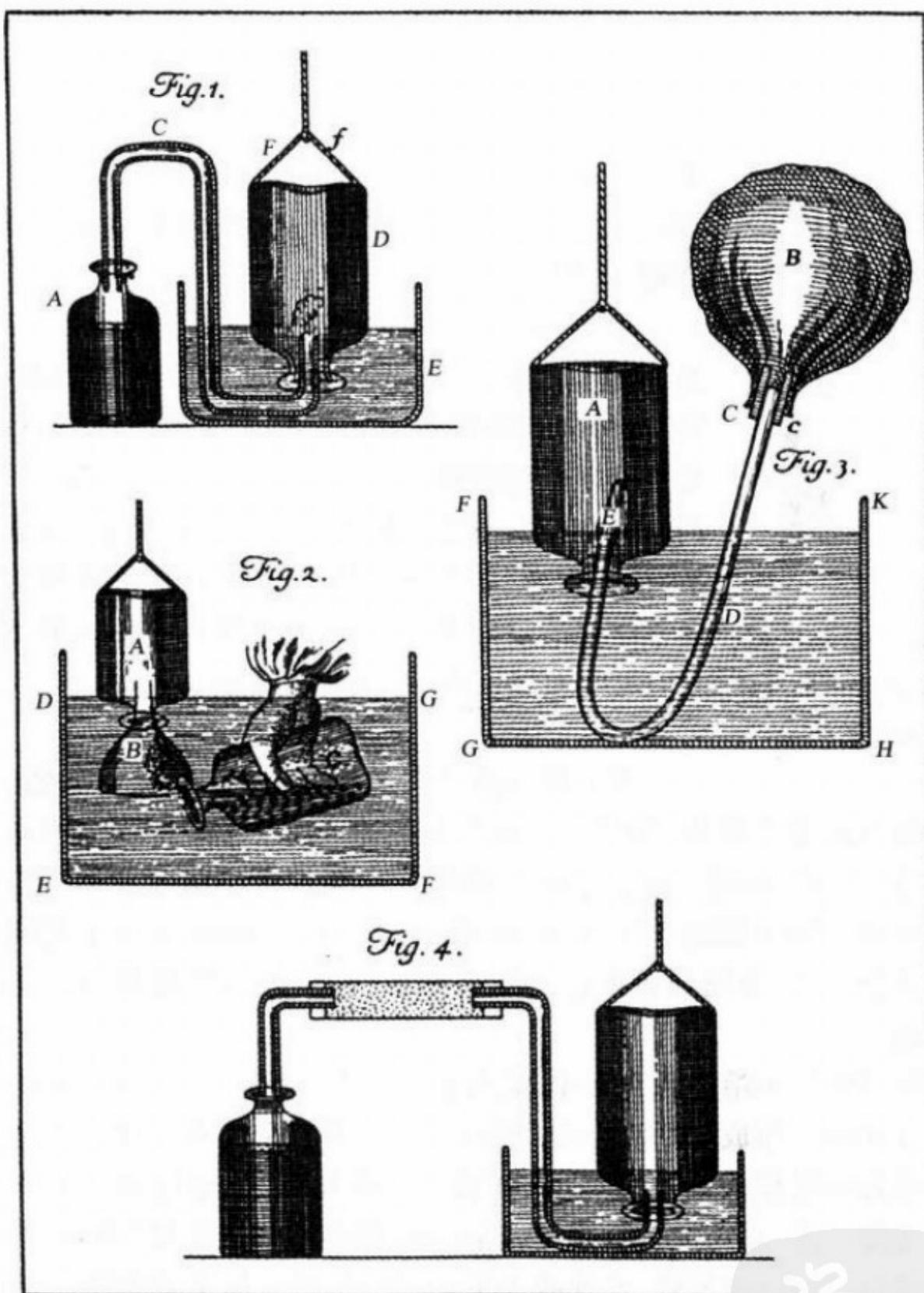
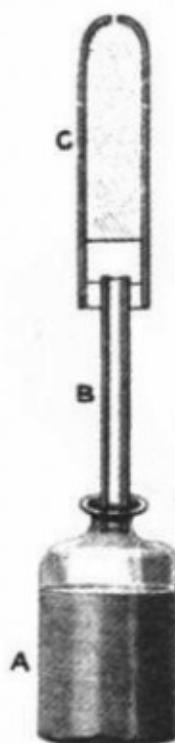


图 48 卡文迪许的操作气体的装置

中；利用虹吸管和静液压力把气体从瓶中转移到膀胱中（图 48）。

卡文迪许发现，如空气中含有占总体积 $\frac{1}{9}$ 的固定空气就会使蜡烛熄灭，室温下的水可以吸收固定的体积比水本身的体积稍多一些，冷时可吸收更多一些，酒精吸收固定空气的体积是其本身体积的 $2\frac{1}{4}$ 倍。

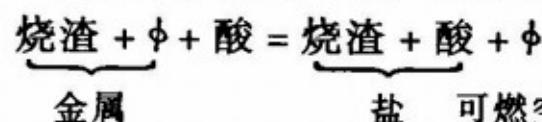


103

图 49 卡文迪许的
求反应放出的气体
重量的装置

他注意到固定空气在碱中的溶解度。他在水银面上把固定空气收集到圆筒中。他还用图 49 所示的装置测定酸从石灰石、大理石、珍珠灰 (K_2CO_3) 等排出的固定空气的重量。首先放入酸，称瓶及管重，再放入称过的固体，然后用杏仁糊和胶构成的封泥封固，干燥管中盛有碎滤纸。

在他关于可燃空气 [氢，波意耳已收集过 (见 62 页)] 的实验中，卡文迪许是用稀硫酸和氯化氢 (盐精) 与锌、铁、锡作用来制取氢的。他发现“不管用什么酸来溶解同样重量的某种金属，均得到相同量的同样气体”，所以它推断氢来自金属，而不是来自酸，他称之为“从金属来的可燃空气”。卡文迪许是燃素学说的信仰者，他把金属和酸的作用表示为：



卡文迪许说，“它们的燃素 (即金属中的燃素) 未曾被酸改变其性质而跑掉了，成为可燃空气”。这气体可能不是来自酸，因为富有燃素 (同金属类似) 的植物腐烂或者干馏也放出可燃空气。金属与热浓硫酸作用放出“硫素蒸气” (SO_2)，他认为这是硫酸和燃素的化合物；金属与硝酸作用放出红烟，他认为这是硝酸和燃素的化合物。

可燃空气不溶于水及碱中，这与固定空气不同。卡文迪许发现可燃空气和空气组成爆炸混合物，其中 3 体积可燃空气和 7 体积普通空气的混合物爆炸最猛烈 (他没有试验 2:5 的比例)。他用两种方法测定其密度。第一种方法，他用可燃空气充满称过的、“容量”为 80 盎司 (通过测量周长) 的膀胱，发现减少了 41 哩，根据以前实验家测得的普通空气的密度的数值，可算出可燃空气比普通空气轻 7 倍或 $10\frac{8}{10}$ 倍 (正确的数值应为 14.4)。第二种方法，他用图 49 的装置，把已知重量的金属溶解于酸，求出减少的重量。在这种情形下，把干燥管用珍珠灰充满，用来吸收水气和溅出的酸，珍珠灰与酸作用生成二氧化碳可固定成为碳酸氢钾。用这种方法，卡文迪许求出可燃空气比普通空气轻 11 倍。

卡文迪许把铜丝和盐精一起加热，直到所有空气从容器中排出，他

发现，“突然，热量并没有什么改变，水猛烈地冲入……瓶中，几乎把瓶充满”。他说，由酸生成的蒸气“一接触水，马上就失去弹性”。这点提示了普里斯特利，使他在水银面上收集“酸性空气”(HCl)(见 97 页)。

1781 年，卡文迪许发现测量空气“好坏”的办法。试把空气与氧化氮在水面上混合，普里斯特利得到各式各样的结果，他却做得能得出可靠的结果(如果加以标准化)。他报告^①，“1781 年下半年，我大约花了 60 天试验空气……虽然这些天里，风和天气是多种多样、千变万化的，有些天晴朗，有些天下雨，有些天有浓雾，但是我可以肯定，没有发现空气有什么差别”。又一次在伦敦和肯辛顿(当时是“乡下”)试验空气，他得到同样结果。虽然卡文迪许不容许自己把空气看成是脱燃素空气(氧)和燃素化空气(氮)的混合物，“如舍勒先生和拉瓦锡先生设想那样”，他得出的结果是 20.83% 体积的氧和 79.17% 体积的氮，却非常接近现代数值。卡文迪许也是第一个(1784)分析上层大气的人，他用气球取样，发现上层大气和地球表面的大气实际上是一样的。^②

104

卡文迪许在 1764 年发现砷酸(这比舍勒要早)，他是用砒霜(三氧化二砷)与硝酸共煮制取的，但没有发表自己的结果。他也发现酒石(酒石酸氢钾)的本性及它和可溶性酒石(正酒石酸钾)的关系，后者是酒石与钾碱制成的。他关于当量、关于水和硝酸的组成的研究，将在以后谈到(见 117 页)。可见，早在拉瓦锡之前，卡文迪许就继范·海尔孟、波意耳和布莱克之后进行精密的定量实验了。

舍 勒

舍勒 1742 年生于当时瑞典波莫瑞尼亚的首府施特腊尔松特。1757 年在哥德堡做药剂师学徒，并开始研究化学。他曾在马尔默、斯德哥尔摩、乌普萨拉(在此处结识柏格曼)及彻平等地药店工作。1786 年在彻平过早地死去。舍勒为人非常谦虚，他的一生经常处于穷困之中。他利用极短的余暇，用极简陋的仪器，在寒冷的、不舒服的实验室中工作，但他做出了大量第一流的化学上的发现。燃烧方面的发现发

105

① *Phil. Trans.*, 1783, 106f.

② *Scientific Papers*, 1921, ii, 22.

表在他的《论空气与火的化学》(*Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer*)^①上面,其中一些实验早在 1770 年秋天以前就已经做了,几乎所有实验都是在 1773 年以前做的。但是这本书虽然在 1775 年就已送到印刷所去,但直到 1777 年才出版,此时,舍勒的许多发现已为英国的普里斯特利独立做出并且发表了。只有在 1892 年,根据他的原来的实验记录本才证明舍勒是占先的。^②

舍勒关于空气的实验

在“论空气和火”的第一组实验中,舍勒注意到:界定体积的空气长久地接触某些物质后,体积会发生减缩。例如他用硫酐溶液(即硫的石灰水溶液)、亚麻子油、用水湿润的铁屑,他认为所有这些物质均富有燃素,或如他常说的富于可燃物质。所有这些情形,空气都损失一部分。经过几天以后,大约 $\frac{1}{4}$ 的空气被吸收,剩下的气体可使小蜡烛熄灭。

剩下的空气与普通的空气不同,它不含有可燃物质。因为,如果这种气体是空气和燃素结合而成,并且体积减缩,那么它一定比普通空气稠密,但“把这种气体充满在极薄的烧瓶中,精密地称重,发现它不仅不能和同体积重的空气平衡,甚至还轻一些”。所以,“空气由两种性质不同的流体组成,其中一种丝毫也不表现吸引燃素的性质,而另一种流体占空气总质量的 $\frac{1}{3}$ 到 $\frac{1}{4}$,特别倾向于这种吸引”。舍勒把普通空气的这两种组分,称为浊空气(*verdorbene luft*)和火空气(*Feuerluft*),后来分别被命名为氮和氧。

106 其次,舍勒把一小块磷放在薄烧瓶中,塞住,一直加热到磷着火为止。产生一股白烟,附着在烧瓶壁上成“干磷酸”的白花。在水下打开烧瓶,水就冲进去,占据比烧瓶的 $\frac{1}{3}$ 略少的体积。在同样的烧瓶的空

^① *Collected Papers of Carl Wilhelm Scheele*, transl. by L. Dobbin, London, 1931; *Alembic Club Reprints Nos. 8(氧), and 13(氯)*; Thorpe. *Essays*, 1902, 60; Tilden. *Famous Chemists*, 1921, 53.

^② Nordenskjöld. *Scheele, Nachgelassene Briefe*, Stockholm, 1892.



图 50 K. W. 舍勒(1742—1786)
(取自法兰德绘制的舍勒死后肖像)

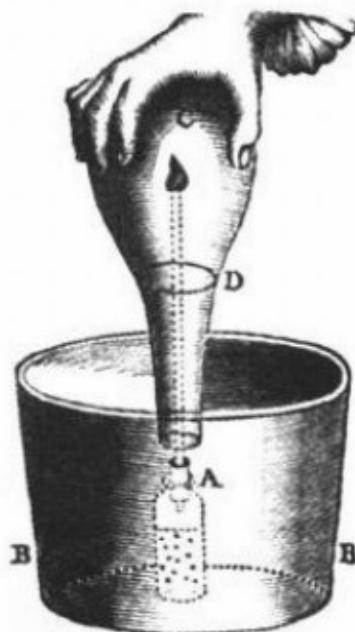


图 51 氢在空气中的燃烧:舍勒的实验

氢在瓶 A 中生成, A 是浸在热水槽 B 中; 在倒置的烧瓶 D 中点着氢焰 C, 水上升到烧瓶中。

空气中, 把磷静置六个星期, 直到不再产生辉光, 也有一些空气失掉了。

然后, 舍勒在倒立于水面的玻璃球中燃烧氢焰(图 51)。水立刻开始上升, 一直到充满烧瓶的 $\frac{1}{4}$ 为止, 这时火焰熄灭。舍勒假定, 可燃物质(氢)同火空气化合, 因为他找不到化合产物(他忽略了沉积在烧瓶上的露珠, 因为他用的是热水), 于是他假定化合产物是热, 穿过玻璃逸走: 热 = 火空气 + ϕ 。因此他想了许多办法试图把热分解放出火空气, 他在这方面大有进展, 因为他能制取纯粹的火空气, 他发现它是一种无色气体, 在其中点着的小蜡烛特别明亮。¹⁰⁷

舍勒发现氧气

为了把热分解成设想的组分——火空气及燃素, 舍勒认为必须给热提供一些物质, 这种物质对燃素的吸引力比火空气表现出来的对燃素的吸引力要大。他选择硝酸, 它能马上同金属作用, 取去金属中的

燃素,产生红烟(硝酸 + ϕ),为了使硝酸受制于热,先让它同钾碱化合使之固定(见史塔尔的实验,74页),把所得的硝石放在曲颈甑中同矾油(硫酸)一起用高温蒸馏,又可放出硝酸。把盛石灰乳的膀胱缚在曲颈甑口处,吸收放出来的红烟(图52)。膀胱中逐渐充满一种无色的气体,其中点着的小蜡烛发出耀眼的光芒。这就是火空气,这样,氧气终于被发现了。胡克与梅猷的实验已证明它可能存在,但是氧气作为周密的计划的实验所预期的结果,还是舍勒首次得到的。

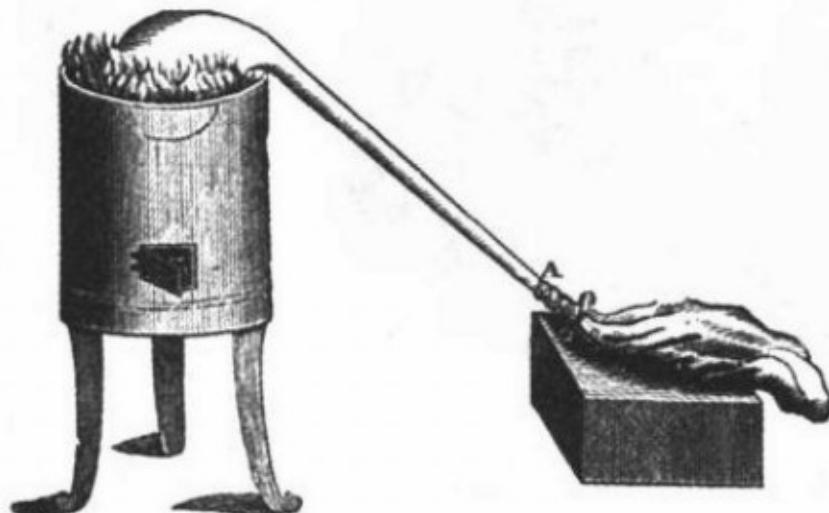
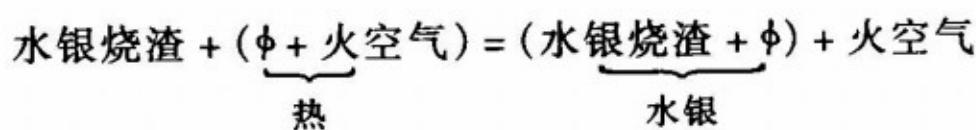


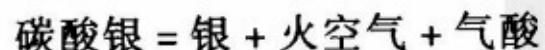
图52 舍勒离析出火空气。

108

舍勒还用许多其他方法制备火空气。他把水银烧渣(mercurius calcinatus per se, 氧化汞)加热,认为它可以从热中吸收燃素,从而放出火空气:



他制取火空气的方法还有:把“黑锰”(二氧化锰)同硫酸或砷酸一起加热;把硝石单独地强热;加热硝酸亚汞和硝酸汞;加热碳酸银或碳酸亚汞,同时产生的气酸(二氧化碳),使之与碱接触而被吸收:



舍勒发现火空气可以完全地被湿硫酐所吸收。如在充满火空气的薄烧瓶中燃烧磷,烧瓶冷却时即爆裂,用一个厚一些的烧瓶,木塞在水下不能被拔掉,而是被推进去,水就冲进来充满了烧瓶。氢焰能在这种气体中继续燃烧,一直到 $\frac{7}{8}$ 气体被吸收掉为止。

在空气中燃烧氢气等以后,把火空气加入到剩下的浊空气中,使之恢复为原来的体积,这种混合物有一般空气的全部性质,例如停置

于硫酐溶液上剩下同样的残余气体。舍勒也注意到已经煮沸的水上的普通空气中,火空气部分分离解。蜡烛在从水沸腾所排出的空气中点燃比在一般空气中更亮。109

舍勒发现老鼠和苍蝇在界定的空气中死掉,用石灰水把空气中的气酸(CO_2)吸收掉以后,空气减缩,且剩余物使火焰熄灭。用出芽的豌豆也得到类似结果。他把一只大蜜蜂关在盛火空气的瓶中,瓶里面有一些蜜,瓶同石灰水相连,蜜蜂过一星期后死去,石灰水成为乳状,几乎充满全瓶。他呼吸膀胱中的空气,再除去气酸,发现减缩后的气体使火焰熄灭。

舍勒的其他发现

除了导致他发现氧气的燃烧方面的实验以外,舍勒做出许多其他重要的发现:

I. 研究“黑镁氧矿”(天然二氧化锰),发现氯、锰和氧化钡(1774)(见158页)。

II. 从萤石中制取氟化硅及氢氟酸(1771, 1780, 1786)。

III. 从骨灰中制取磷,由硝酸和磷作用制取磷酸[1774, 1777; 甘(Gahn)1770—1771年在骨灰中发现磷酸]。

IV. 砷酸(1775)、钼酸(1778)、钨酸(1781)。区分开辉钼矿(MoS_2)和石墨(1779)。砷化三氢(1775),亚砷酸铜(“舍勒绿”)(1778)。

V. 许多有机酸:酒石酸(1770)、黏酸(1780)、乳酸(1780)、尿酸(1780)、氢氰酸(1782—1783)、草酸(1776, 1784—1785)、柠檬酸(1784)、苹果酸(1785)、棓酸和焦棓酸(1786);还有甘油(1783—1784)、骨螺紫(1780),一些酯(1782)、乙醛(1782)和酪朊(1780)。

VI. 光对银盐的作用。

VII. 硫化氢(“臭硫素空气”)和粗的多硫化氢(1777)。

VIII. 识别亚硝酸和硝酸(1767);氧化氮、亚硝酸(N_2O_3)、二氧化氮、硝酸所含燃素的量渐次减少(含氧量渐增)[1777;《全集》(*Collected Papers*), 1931, 103]。

IX. 用氨和木炭或石墨和碳酸钾作用生成氰化物(1782)。

普里斯特利

约瑟夫·普里斯特利^①1733年出生于利兹附近的菲尔德海德,他是布商之子,1804年死在美国。他幼时体弱多病,曾荒废一段学业。后进入达文垂的非国教学校学习,准备当非国教牧师。他在这里学会了希伯来文、希腊文和拉丁文,加上他广博的神学知识,他常同那些信奉更正统的同宗不断地辩论,并比他们占优势。他成为沃林顿的学校教师,后来在许多地方当牧师。

1758年,普里斯特利在楠特威治开始进行科学实验。1766年,他同普莱斯(Price)博士、约翰·康东(John Canton)与本杰明·富兰克林[米拉波(Mirabeau)说他是“既能约束雷电,又能约束暴君”的人]相识,使他的注意力转向电学研究。1766年他成为皇家学会会员,1767年他出版他的《电学史》(*History of Electricity*)。他在这本书中,在卡文迪许之先,用富兰克林建议的方法,根据带电的中空导体内没有力,证明了平方反比定律。1767年,普里斯特利移居利兹,因为住在公众啤酒厂的隔壁,他注意到从发酵用的大桶中有固定空气放出,从此开始他的气体的实验。以前他在沃林顿听过利物浦的特尔涅博士的讲演,但那时他在这方面的知识很贫乏,还不知道在研究固体空气方面,布莱克(1755)已经比他占先。他著的《用固定空气使水饱和的方法》(*Directions for Impregnating water with Fixed Air*, London, 1772)宣告他发明苏打水,引起了广泛注意。1773年,他离开利兹去做设尔本勋爵(Lord Shelburne)(后来是兰斯道恩侯爵一世,1782年任首相)的“伴读”,薪水很高,可以利用非常好的图书馆及实验设备,并且退休后仍可得到年俸150英镑。普里斯特利就是在威耳特郡的卡恩附近的博务德的设尔本勋爵的乡村邸宅中发现氧气的。不久他同设尔本勋爵同游欧洲大陆,1774年秋天在巴黎同拉瓦锡见面。

^① J.T. Butt. *Life and Correspondence of Joseph Priestley*, 2 Vols., London, 1832, with list of works. ii, 535f.; *Scientific Correspondence of Joseph Priestley*, edited by H. C. Bolton, New York, 其中,有肖像、肖像目录、实验室的内容物等; Hartog. *Dict. Nat. Biogr.*, 1896, xvi. 357; *Annals of Science*, 1941, v. I, Anne Holt. *A Life of Joseph Priestley*, London, 1931; Thorpe. *Essays*, 1902, 32; Tilden. *Famous Chemists*, 1921, 32; Partington. *Nature*, 1933, cxxxi. 348; Mckie. *Science Progress*, 1933, xxviii. 17.

七年以后,普里斯特利同设尔本勋爵友好地分手,1780年他住在伯明翰继续做他的实验。陶工约赛亚·魏池武德(Josiah Wedgwood)赠给他许多研究仪器和金钱。由于普里斯特利直率地发表自由的见解,他成为一般平民和上层人物共同仇视的对象。1791年7月14日,在伯明翰举行宴会,庆祝攻陷巴士底狱,虽然他本人并没有出席宴会,依旧被当局煽动的一群暴徒劫掠了他的住宅和实验室。这种劫掠出于这样一种的爱国主义和气度,以致历经了三天,伯明翰呈现英国过去所没有的政治暴力及兽行的荒唐景象。“绅士打扮的人”在普里斯特利的文件中到处搜索,希望找到罪证,可是落了空。

普里斯特利提出严重抗议,一些暴徒的头子后来也受到严惩。他不得不化装潜逃到伍斯特,后来去伦敦,过了一段愉快的时光,虽然他被皇家学会所排斥。有人说他放弃皇家学会会员称号,这个说法是不正确的。但是,终于在1794年4月他被驱逐(在他的儿子之后)去美国,他居住在萨斯奎哈纳的海滨,辞去费拉德尔非亚的化学教授职务后,经过两年重病,在1804年死在那儿。靠他朋友的许多赠礼和设尔本勋爵的年金,普里斯特利被供养得很好,科学研究也有充足的装备和工具。

在私人生活里,普里斯特利是一位彬彬有礼的绅士,有着迷人的、可爱的个性。他的神学和政治著作使他树敌很多,错误究竟在他还是在他的对手一方,尚待争论。但有一点是没有异议的,就是他唯一的目的是求得他所信奉的真理。他惊人的勤奋,如他自己所说,他经常

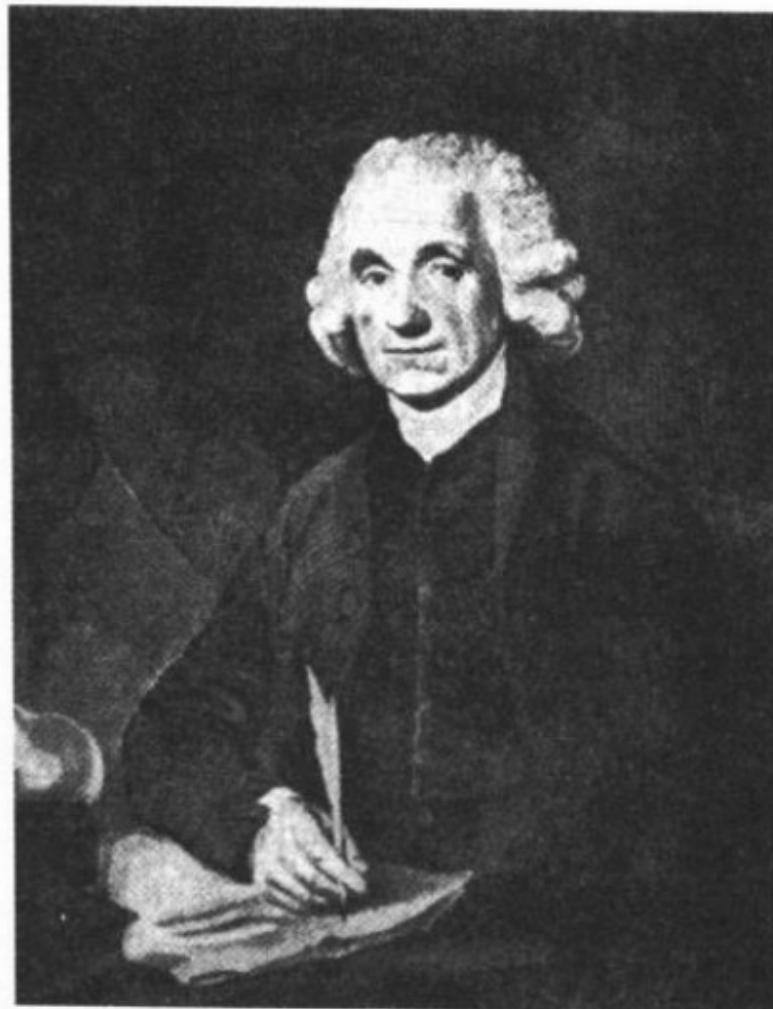


图 53 约瑟夫·普里斯特利(1733—1804)

写到几乎握不住笔；1800 年他开始学习中文，1802 年他用新发现的伏打电池做实验。他出版大量神学著作，科学上他多少是个业余爱好者。他缺乏化学分析方面的知识，这使他暴露出来许多错误。但是在自己的研究领域——气体的研究方面仍不失为一位伶俐的、精巧的操作者；如果他在实验中出错，他就直率地承认。他在宗教上虽是异教徒，但在化学上却是正统派，直到临终他还死抱着燃素学说不放，但是他通过自己的实验却为推翻它做了许多工作。

113

普里斯特利关于空气的实验

普里斯特利的化学实验大都包括在他的《各种空气的实验和观察》(*Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, 三卷, London, 1774—1777)及其续《关于自然哲学各个分支的实验和观察》(*Experiments and Observations relating to Various Branches of Natural Philosophy*, 三卷, 卷一, London, 卷二、三, Birmingham, 1779—1786)中。法文译本出版于 1777—1780 年。全文的一种修订删节本是以《各种空气以及自然哲学的其他分支的实验及观察》(*Experiments and Observations on Different Kinds of Air and other Branches of Natural Philosophy*, 三卷, Birmingham, 1790)书名出版的。他还出版《论燃素学说及水的分解》(*Consideration on the Doctrine of Phlogiston and the Decomposition of Water*, Philadelphia, 1796), 及《被证实的燃素学说与被推翻的水的组成学说》(*Doctrine of Phlogiston Established and that of the Composition of Water Refuted*, Northumberland, U. S. A., 1800; 2 edi., Northumberland and Philadelphia, 1803)。他在《哲学汇刊》(*Philosophical Transactions*)发表的一些论文, 下面要提到。

1770 年, 普里斯特利从利兹写信给他的朋友 T. 林德赛牧师 (Rev. T. Lindsey) (普里斯特利同他终生通信) 说:“我现在正开始从事黑尔斯博士关于空气的一些探究工作。”^①他的第一篇论文是关于木炭的。^②

1772 年他发表一篇长且重要的论文《各种空气的观察》(*Observa-*

^① Rutt, i. 113.

^② *Phil. Trans.*, 1770, 221.

tions on Different Kinds of Air)。^① 其中他描述利用有架的集气槽在水面上收集气体[这在某种程度上已为布朗瑞克(Brownrigg)所占先^②],还谈到收集气体和操作气体以及制备几种新气体的方法。这里面有:由铜等和稀硝酸制取的亚硝空气(氧化氮,已由波意耳制取,见62页);燃素化空气(氮);由铜或铋和浓硝酸制取的亚硝蒸气(二氧化氮);被铁或铁和硫磺的混合物“减缩的亚硝空气”(大部分是氧化亚氮);酸性空气(氢氯酸)[因为它易溶于水,所以在水银面上收集(卡文迪许,见86页)];一种以后证明为一氧化碳的气体。卡文迪许在1766年就已在水面上和水银面上收集气体,在1772年以前已经发现氮气。图54表示普里斯特利的仪器装置,图55表示他的实验室的一部分。¹¹⁴

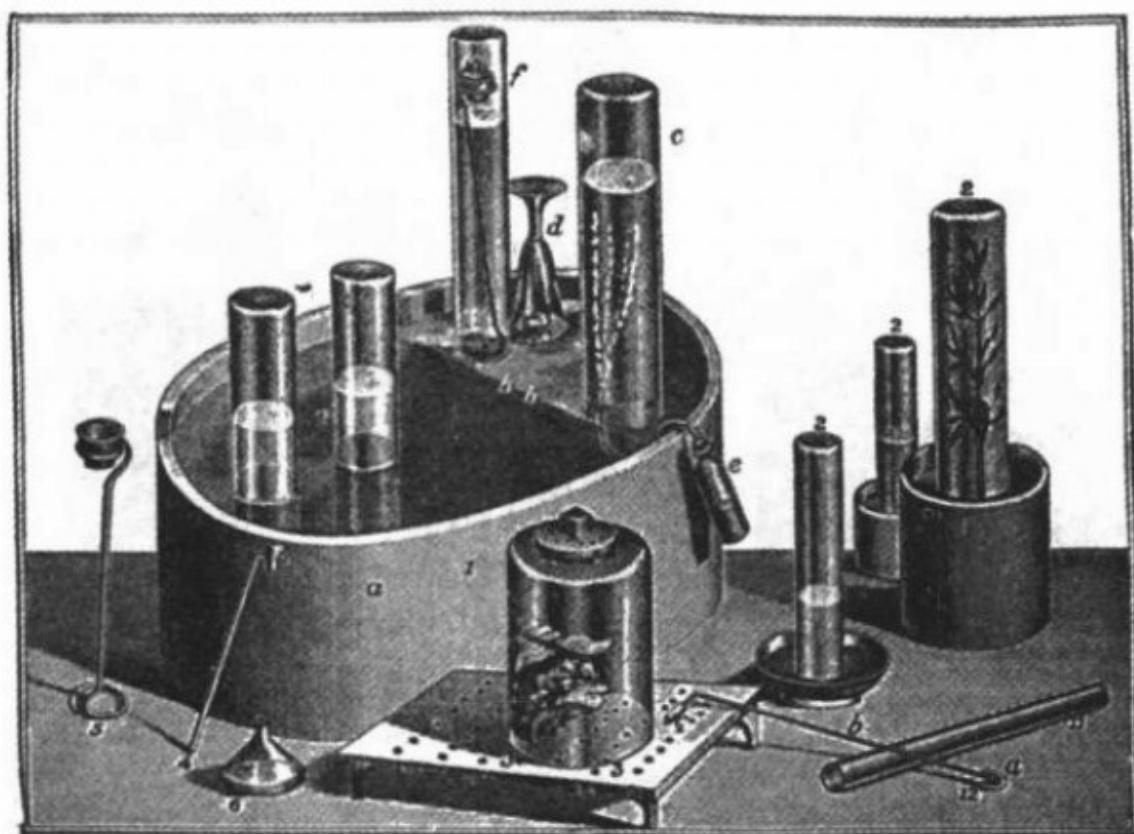


图54 普里斯特利的集气槽和其他仪器
(取自他著的《空气的实验和观察》卷一,1774)

在图54中,我们看见有架子bb的集气槽a充满了水,在槽中立着含有气体的瓶cc和另一在架上的瓶c,正从发生瓶e中接受气体,倒

^① *Phil. Trans.*, 1772, 147—267, 1772年3月宣读;见Rutt, i. 185中他于1771年11月致普莱斯的信。

^② *Phil. Trans.*, 1765, 218。这篇论文已在24年前宣读,并为黑尔斯所知;卡文迪许的水槽(1766),见85页,没有架子。

置的玻璃杯 d 中有只老鼠,这些动物都养在装置 3 中。瓶 f 之内有一个用铁丝架支撑的杯子(也表示在图 55 中),其中可盛上暴露于气体中的物质。2 表示植物在某种气体中生长,其他操作气体的装置也绘出。在图 55 中可以看到一种物质放在枪筒中在火里加热,放出的气体用悬挂的集气槽从水银面上收集。试管 8c 中的物质用蜡烛加热,产生的气体通过 d 可冷凝出一些液体,未凝结的气体在水银面上收集到 8b。在 10 中,c 中放出的气体在水面上收集,通过中间一个膀胱,使它起搅动瓶中物体的作用。[当时根本不知道(印度)橡皮管]里面黑板上的图 18 和量气管相像,只不过中间盛有液体,可使电火花通过。图 19 和卡文迪许后来用的装置是一样的(见本书图 62)。

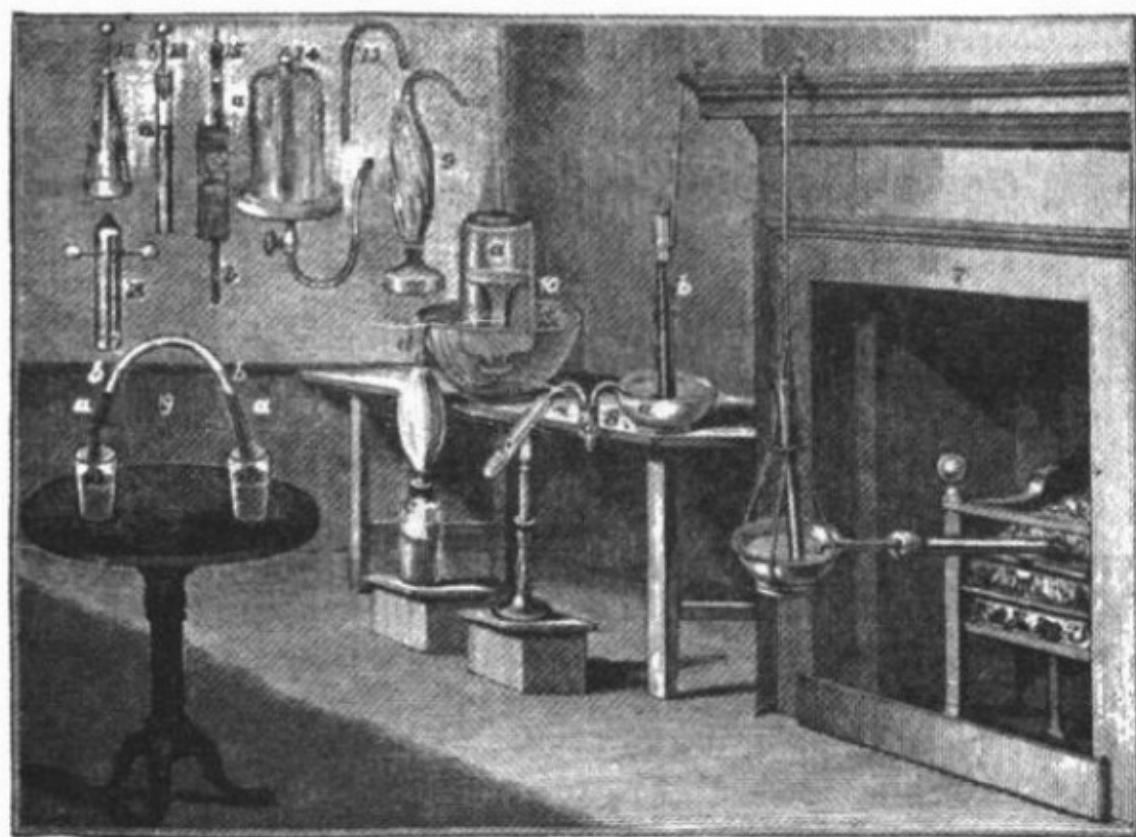


图 55 普里斯特利的实验室一部分
(取自他著的《空气的实验和观察》卷一,1774,稍加修改)

1772 年,普里斯特利测量空气的“好坏”,他把已知体积的空气与亚硝空气(氧化氮)在水面上混合,并记录下来体积减缩(由于氧被去掉,所得氮的高氧化物溶解于水)的数值。这个方法所得到的结果很不规则[除非如后来卡文迪许(见 87 页)和道尔顿(见 144 页)所指出的在标准状况下进行],所以普里斯特利最初误认为空气的“好坏”随时间、地点

的不同而有很大的变化,然而实际上这是恒定的。^①(当时的结论)

普里斯特利利用盛水银的槽就能收集各种溶解于水的气体。

这些气体他都在他的著作《各种空气的实验和观察》中加以描述,¹¹⁶即碱质空气(氨,1773—1774)、矾酸空气(二氧化硫,1774年11月)和氟酸空气(氟化硅,在1775年11月以前;首先被舍勒在1771年制出,见91页)。发现矾酸空气是一次意外的不幸事件的结果,他正加热浓硫酸,水银从槽中被吸到热浓硫酸的瓶中,他的手被严重烧伤,由此发现矾酸空气。^②他发现氧气是在1774年(见下节),虽然在1771年他已从加热硝石制得氧,但他没有认识这气体的特性,只知这气体助燃。^③1772年他制得一种可燃空气—一氧化碳(此时,他能用火焰识别这种气体和由金属和酸作用的可燃空气);1785年和1799年,(在美国)他用铸皮(四氧化三铁)和木炭一起加热制得一氧化碳,但这时他就没能把这种气体和氢区别开来。

1771年^④,普里斯特利知道由于腐败作用、动物的呼吸或者蜡烛的燃烧所污染的空气,可利用生长中的绿色植物(薄荷、菠菜或groundsel^⑤)使之恢复新鲜。1778年春天,他在罩海藻的膀胱中发现氧气。1778年6月和以后几个月,发现在含有固定空气(二氧化碳)的水中生长的水生植物放出氧气。他说:“这么多动物的呼吸使空气不断受污染……至少一部分为植物的创造所弥补。”1773年写的一份记录中,有几乎同样的论述。^⑥最初,普里斯特利没有认识到(现在所谓光合作用的)这种变化中光所起的作用,他一直到1781年才发表这结果,^⑦于是让因根—呼什(Ingen – Housz,1779)占了先,^⑧因根—呼什发表了主要事实,包括光的作用。1782年,塞纳比埃(Senebier)证实,绿色植物在光的作用下,把固定空气转变为脱燃素空气。^⑨普里斯特利一直到1779¹¹⁷

① 普里斯特利后来发现这种变化“一般可以忽略”; *Experiments on Air*, 1790, ii. 259.

② 详情可参见,例如,丁绪贤,《化学史通考》,190—191页。——译注

③ *Phil. Trans.*, 1772. 245.

④ Rutt, i, 148 f.; 发表在 *Phil. Trans.*, 1772.

⑤ *Senecio vulgaris* 种的草。——译注

⑥ Rutt, i, 196.

⑦ *Experiments and Observations relating to various branches of Natural Philosophy*, Birmingham, 1781, ii. 16.

⑧ *Experiments Upon Vegetables*, London, 1779.

⑨ *Mémoires Physico – Chimiques*, 3 vols., Geneva, 1782.

年 9 月才确知“产生纯空气的绿色物质”是在大气中从不可见的种子形成的活的植物性物质到所有的健全的植物都产生这个结果, 他以前没有提到过光的特殊作用。

普里斯特利发现氧气

1775 年^①, 普里斯特利说, 虽然“空气是元素”是一个哲学原理, 他在实验过程中, “很快确信大气的空气并不是不变的东西”。1774 年 8 月 1 日, 他在卡恩用火镜加热红色的氧化汞制得氧气, 并且证明: (i) 氧气实际上不溶于水; (ii) 它助燃, 使蜡烛发出耀眼的光。他自己对实验描述如下。^②

普里斯特利已经有一个别人送他的大凸透镜(或火镜), 他试图利用它从他的朋友瓦尔泰尔(Warltire)送给他的各种化学药品提取出“空气”, 药品中有红色沉淀物(氧化汞)水银烧渣, 这是在空气中加热水银制成的, 它的性质使化学家长期困惑(见 65 页)。他把这种物质放满在小玻璃瓶中, 当聚焦日光使之加热时, 它就转变为水银。

“后来我得到一个直径 12 英寸、焦距 20 英寸的透镜, 于是我马上就用它检验一大类天然的和人造的(即人工制备的)物质能产生什么空气……用这个仪器, 在大量其他实验之后……在 1774 年 8 月 1 日, 我试图从水银烧渣中提出“空气”, 我马上就发现, 用这个透镜, 空气很快就被赶出来。当我已经得到我所用装置的容量的三四倍时, 我放水进去, 水不能被吸进去。但使我难以形容的惊奇是蜡烛在这种空气中以极强的火焰燃烧……我真不知道怎么解释它才好。”

118

早在 1775 年, 普里斯特利发现, 老鼠在这种新空气中活的时间为相同容积的普通空气中的两倍, 并且取出以后还能复活。他自己吸入这种空气, 他的“胸部经过好久一段时间感到特别的轻松畅快”, 因此他建议在医学方面应用它(现在已用来治疗气体中毒和肺炎)。他说: “谁知道将来这种纯空气不变成一项时髦的奢侈品呢, 但到现在只

① *Experiments and Observations on Air*, 1775, ii. 30.

② *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, 1775, ii. 29—103; *Alembic Club Reprint No. 7*.

有两只老鼠和我有过吸入这种气体的特权。”但是,他说,“造物主给我们准备的空气^①好到我们值得领受的地步”。

1771年,普里斯特利把硝石加热,实际上已经制得氧气,但他把它同空气混淆起来。在他的论文《各种空气的观察》^②中,他说,“在我从硝石得到的一定量(的空气)中,不仅蜡烛能点燃,而且火焰增大,还听到咝咝声,好像硝石在活火中烧爆的声音”;他把这篇论文重印在《各种空气的实验和观察》的第一卷(1774,122页)中,他说:“本书第二部分所述之实验,可以说明,蜡烛在这种空气中甚至燃烧得更好……但是,本文初次发表时,我还想不到自然界会有这种事。”

普里斯特利根据史塔尔的学说假定,蜡烛燃烧时放出燃素,在一闭容器中燃烧过一些时间就熄灭是因为空气为燃素所饱和。所以一般空气能助燃是因为它只是被燃素部分地饱和,还能再吸收更多一些燃素。物质在空气中燃烧仅有适度的火焰,然而在新空气中,火焰就特别明亮。所以,普里斯特利推断新气体必然含有燃素极少或不含燃素,因此称之为脱燃素空气。根据同样的理由,他把在一般空气中物体烧完以后剩下的气体命名为燃素化空气:

$$\text{燃素化空气(氮)} = \text{空气} + \phi(\text{舍勒的浊空气})$$

$$\text{脱燃素空气(氧)} = \text{空气} - \phi(\text{舍勒的火空气})$$

有人曾提到普里斯特利在1774年8月把新气体看成是氧化亚氮,他以前证明过后者能助燃。如果真是这样,他必然忽略了这两种气体有两个重要的差别:一个是氧化亚氮颇溶于水,然而他说新气体不溶于水;另一个是在氧中耀眼地燃烧,在氧化亚氮中燃烧蜡烛有特殊的火焰,这点他在1774年描述得颇为详细,他谈到用铁处理亚硝空气(氧化氮)“不仅能使蜡烛在其中燃烧,而且还可以用另外一个火焰接近它,使之燃烧成一个扩大的火焰(扩张到与蜡烛的火焰距离相等的各处,往往完全同蜡烛的火焰区别不开)”,他还说用水刺激这种气体,这性质就消失了。^③识别氧化亚氮和氧的第三个实验是氧化亚氮与氧化氮不起作用,然而氧同氧化氮立刻生成可溶于水的气体,这个试验似乎是在1775年3月1日从巴黎回来以后才做的。他说,他在这天之

119

① 指普通空气。——译注

② *Phil. Trans.*, 1772, 245.

③ *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, 1774, vol. i. 216.

前不知道新气体的真正本性,^①在 1775 年 4 月他写道:“我现在已经发现一种比普通空气好五六倍的气体。”^②说他“最初从水银烧渣、铅丹等得到;现在从许多物质如生石灰(和其他不含燃素的物质)和硝石精制取,并且通过一系列实验证明,我们大气的基础是硝石精。我从没有做过比这更使我惊奇或更使我满意的事”。

普里斯特利解释他的实验结果远不如舍勒的叙述深刻,因为舍勒在 1773 年以前就已证明在燃烧磷时,全部“纯空气”都被吸收,而普里斯特利的理论要求还得剩下燃素化空气。舍勒把燃素化空气叫“浊空气”,1772 年也为丹聂尔·卢瑟福(Daniel Rutherford)独立地注意到(他后来是爱丁堡的植物学教授)。在他的论文《学位论文,论所谓固定空气或碳酸气》(*Dissertatio inauguralis de Aere fixo, aut mephitico*)^③中,他记述这样的实验,让老鼠在容积界定的空气中呼吸,用苛性碱去掉固定空气(碳酸空气),结果剩下另一种气体,对动物有害并使火焰熄灭,但与固定空气不同,它不能使石灰水产生沉淀。卢瑟福好像认为这种气体由空气和燃素组成,是从肺或可燃物中放出的,然而舍勒却知道它原来就作为空气的一部分而存在。

卡文迪许也发现氮(他曾把自己的结果告诉普里斯特利),他的方法是使空气通过红热木炭再用苛性钾碱溶液吸收固定空气。^④普里斯特利用他的氧化氮法(见 96 页)发现空气中含有 $\frac{1}{5}$ 体积的脱燃素空气,这是一个准确的结果,舍勒(见 88—89 页)求出的是 $\frac{1}{4}$ 到 $\frac{1}{3}$,拉瓦锡用各种方法求出的是从 $\frac{1}{4}$ 到 $\frac{1}{6}$ 。大体说来,普里斯特利是个准确的实验家,他的定量结果一般都不错。

① *Experiments, etc., on Air*, 1775, ii. 40.

② Rutt, i. 268.

③ Translated by Crum Brown. *J. Chem. Education*, 1935, xii. 370; McKie. *Science Progress*, 1935, xxix. 650. 有关的一段为 Thomson, *System of Chemistry*, 3rd. ed., Edinburgh, 1807, i. 102; 引自卢瑟福的学位论文(17 页):“Sed aer salubris et purus respiratione animali non modo ex parte fit mephiticus sed et aliam indolis sua mutationem inde patitur. Postquam enim omnis aer mephiticus [CO_2] ex eo, ope lixivii caustici secretus et abductus fuerit, qui tamen restat [N_2] nullo modo salubrior inde evadit; nam quamvis nullam ex aqua calcis praecipitationem faciat haud minus quam antea et flamمام et vitam extinguat.”

④ Priestley. *Phil. Trans.*, 1772, 162; Wilson. *Life of Cavendish*, 1851, 28.

1772 年,普里斯特利发现用火(凸面)镜加热锡和铅时,空气最多缩减 $\frac{1}{4}$,剩余的气体不能和石灰水或氧化氮起作用。他关于氮的氧化物的研究非常好。^①除了发现氧化亚氮以外(见 99 页)他还通过用浓硝酸和铋起作用和把硝酸铅加热制取二氧化氮,他注意到二氧化氮加热时颜色变深。他注意到(1777 年;温采尔在 1777 年也观察到)铁在浓硝酸中变成钝态;氧化亚氮可被老鼠呼吸(1781;虽然后来他说它对动物是致命的);氧化氮使硫酸亚铁溶液变成暗色溶液(1779)。在氧化氮气体中,他利用火镜和热铁得到一半体积的氮气(1786)。他用二氧化氮与浓硫酸作用制取结晶亚硝基硫酸(1779)。

普里斯特利在他论呼吸的论文^②中,说血液的功能是把燃素从组织中释放出来。他证明空气可以通过一小块膀胱膜作用在血液上。¹²¹

虽然普里斯特利的多数实验结果是准确的,但他应用燃素学说解释这些结果就导致错误。这方面,他对自己坦率的批评^③是很中肯的:“我有慎重地全面地对待事实这个好习惯;但从中得出的结论,往往不是非常靠得住。”但他不公平地把自己的大多数发现归诸“运气”。他的《论燃素学说》(1796)和他的《被证实的燃素学说》(1800)表现出他反对拉瓦锡的新理论的最终立场。^④

① Meldrum, J. Chem. Soc., 1933, 992.

② Phil. Trans., 1776, 226; 1 月 25 日宣读;见 Rutt, i. 288.

③ Bolton, Correspondence of Priestley, 1892, 50.

④ 见他致林德赛 1800 年 1 月的信;Rutt, i. 426:“我对自己的立场信心十足……虽然我几乎是孤立的,我并没有失败的恐惧”;还有,1801 年 7 月他说瓦特和刻尔万“不亚于任何一位优秀的欧洲化学家”,他们赞助燃素学说,且“真理终必将战胜谬误”;ibid., ii. 468.

第七章

拉瓦锡和近代化学的基础

拉 瓦 锡

安都昂·罗朗·拉瓦锡 (Antoine Laurent Lavoisier)^① 1743 年生于巴黎, 是一个富有律师的儿子, 他在马萨林学院受教育。他听过拉·凯伊 (la Caille) 讲授的天文学课程和柏尔纳尔·德·于梭 (Bernard de Jussieu) 讲授的植物学课程, 他还在盖塔尔 (Guet tard) 的指导下学地质学, 在卢埃 (Rouelle) 的教导下学习化学。1768 年, 他成为科学院院士, 同年成为征税官 (Fermier Général) 包敦 (Baudon) 的助理; 1780 年接任征税官职位。后来杜尔阁 (Turgot) 委任他为火药和硝石的监督官。法国大革命以后, 他是米制委员会委员, 1791 年任财务秘书, 他以此资格写了一部关于法国地下富源的论著, 其主旨在于减缩输入。1793 年 11 月, 国民议会发布命令逮捕所有的征税官, 于是拉瓦锡被捕入狱。他被法庭审讯并被判定同法国的敌人有来往, 犯有反对法国人民的叛国罪, 在 1794 年 5 月 8 日被送上断头台。

拉瓦锡没有发现过新物质, 没有设计过真正是新的仪器, 也没有改进过制备方法。他本质上是一个理论家, 他的伟大功绩在于: 他能够把别人完成的实验工作承受下来 (遗憾的是, 他承认别人的资格总

^① E. Grimaux. *Lavoisier*, Paris, 1888; D. McKie. *Antoine Lavoisier*, 1935, 1953; *Notes and Records of the Royal Society*, 1949, vii, 1; *Oeuvres de Lavoisier*, 6 vols., Paris, 1864—1893; Tilden. *Famous Chemists*, 1921, 63; J. A. Cochrane. *Lavoisier*, 1931; Hartog. *Annals of Science*, 1941, v, I; Partington. *Nature*, 1943, clii, 207; Guerlac. *Isis*, 1954, xlvi, 51; Duveen and Klickstein. *Bibliography of Lavoisier*, 1955.

是不够的),并用自己的定量实验补充、加强,通过严格的合乎逻辑的步骤,阐明所得实验结果的正确解释。

有人说得好^①:“在科学方面,拉瓦锡虽然是一个伟大的建筑师,但他在采石场的劳动却是很少的;他的材料大都是别人整理而他不劳而获的,他的技巧就表现在把它们编排和组织起来。”他把布莱克、普里斯特利、卡文迪许的工作完成了,并对他们的实验予以正确的解释。同普里斯特利比较起来,拉瓦锡有非常广博的化学知识,他写的历史总结通常都很完备,虽然涉及他用自己的实验证实过的许多重要的近期研究工作,他往往或者根本不提,或者谈得非常简短、非常不充分,仿佛只有当他自己实验完成以后,才获知这些工作。

就拿他呈送给科学院的论文来说,还有别的问题:因为这些论文照例要在论文集前面注明的日期几年之后才出版,在这段时间里,他总是加以修改和扩充,或者根本就是再一次呈送。例如,1784年出版的论文集,封面注明的日期是1781年,看来这些论文可能在1783—1784年才定稿。



123

图 56 A.L. 拉瓦锡(1743—1794)

124

拉瓦锡的定量方法

拉瓦锡的研究工作的特点在于系统的定量性:他经常使用天平,但说他是头一个在化学中应用定量方法是不对的,因为在在他之前范·海尔孟、布莱克和波意耳都经常地应用过。正如后来他自己所说,布

^① Brande. *Manual of Chemistry*, 6 ed., 1848. lxxxv.

莱克的研究工作对他来说是典范。应用定量方法时必须假定物质不灭定律或质量守恒定律成立。拉瓦锡特别把这个定律陈述为：“……由于人工的或天然的操作不能无中生有地创造任何东西，所以每一次操作中，操作前后存在的物质总量相等，且其要素的质与量保持不变，只是发生更换和变形，这可以看成为公理。做化学实验的全部技艺是基于这样一个原理：我们必须假定被检定的物体的要素和其分解产物的要素精确相等。”^① 这个“公理”在拉瓦锡的论文：《论水的性质兼论“证明”水可能变为土的实验》。（*On the Nature of water and on the experiments which have been supposed to demonstrate the possibility of its conversion into earth*, 1770; 1773 出版）中得到应用。

范·海尔孟首次进行这类实验（见 45 页）。其后，许多化学家发现在玻璃容器中煮沸蒸馏水时总剩下微量的土状残留物，这件事被认为是证明一部分水变成为土。拉瓦锡把一个叫 pelican（图 57）的玻璃容器称重（pelican 是一个蒸馏瓶，附有使在顶端凝结的馏出物又回到瓶中的管），其中盛上称过重的已蒸馏过八次的水，把容器慢慢加热，封瓶口的塞子不时腾起，于是把容器封好，整个的加以称重。然后把它保持在列氏 60°—70° 经 101 天；从水中逐渐析出一种白色固体，其量与时俱增。于是把整个容器冷却并称重，总重量并没有改变。把水倒出后，烤干再称重，pelican 的质量

125 减少 $17 \frac{4}{10}$ 哩。白色粉末干燥以后，只重 $4 \frac{9}{10}$ 哩。把水先放在玻璃蒸馏瓶中，最后放在称过的盘子中蒸发，剩下 $15 \frac{1}{2}$ 哩残渣。但 $4 \frac{9}{10} + 15 \frac{1}{2} = 20 \frac{4}{10}$ ，这比 pelican 减少的重量多 3 哩。他把这多出来的 3 哩解释为有些水和固体化合和用来蒸发水的玻璃蒸馏器溶解下来一些物质。因此，他得到这样的结论：“土”是从玻璃容器上被水溶解下来，而不是从水本身得来。舍勒^②做的“土”的定性分析也证实这一点，即“土”来自玻璃。



图 57 A pelican

pelican（图 57）的玻璃容器称重（pelican 是一个蒸馏瓶，附有使在顶端凝结的馏出物又回到瓶中的管），其中盛上称过重的已蒸馏过八次的水，把容器慢慢加热，封瓶口的塞子不时腾起，于是把容器封好，整个的加以称重。然后把它保持在列氏 60°—70° 经 101 天；从水中逐渐析出一种白色固体，其量与时俱增。于是把整个容器冷却并称重，总重量并没有改变。把水倒出后，烤干再称重，pelican 的质量

减少 $17 \frac{4}{10}$ 哩。白色粉末干燥以后，只重 $4 \frac{9}{10}$ 哩。把水先放在玻璃蒸馏瓶中，最后放在称过的盘子中蒸发，剩下 $15 \frac{1}{2}$ 哩残渣。但 $4 \frac{9}{10} + 15 \frac{1}{2} = 20 \frac{4}{10}$ ，这比 pelican 减少的重量多 3 哩。他把这多出来的 3 哩解释为有些水和固体化合和用来蒸发水的玻璃蒸馏器溶解下来一些物质。因此，他得到这样的结论：“土”是从玻璃容器上被水溶解下来，而不是从水本身得来。舍勒^②做的“土”的定性分析也证实这一点，即“土”来自玻璃。

① Lavoisier. *Traité Élémentaire de Chimie*, Paris, 1789, 140.

② *On Air and Fire*, 1777; *Collected Papers of Scheele*, Dobbin 译, London, 1931. 88.

拉瓦锡关于燃烧与焙烧的实验

1772年11月,拉瓦锡把一份密封的论文提要交给科学院,1773年科学院把它打开。其中他说到他已经发现,在空气中燃烧的硫和磷,其重量会增加。(玛格拉夫在1740年就发现磷的这个事实;拉瓦锡从来没说过他是如何得到硫的这个结果的。)一些空气被吸收了(黑尔斯在1727年已经发现硫和磷的这件事)。拉瓦锡推测:在焙烧金属时,“空气”被吸收,因为还原密陀僧(一氧化铅)时,放出大量“空气”。

拉瓦锡在他的著作《物理化学简论》(*Opuscules physiques et Chimiques* 1774,1773年完成)中,描述在钟罩里的水银面上的空气中燃烧磷的实验。因为钟罩中水银面上升,说明一些空气被吸收了。剩下的空气不能使余下的磷在其中点着并且还使小蜡烛熄灭。所生成的干的白色粉末(P_2O_5)比燃烧的磷要重,1喱磷大约得出2.7喱粉末(应为2.3喱),增加的重量和所用的 $\frac{1}{5}$ 体积的空气的质量接近一致。他还描述了一个实验:把6盎司铅丹同木炭一起放在一个铁瓶中加热使之还原时,放出560立方英寸“弹性流体”,这被证明是固定空气。所以,金属生成时,必然从烧渣中取走一些东西,这个东西必定是“一种空气”。

1774年,拉瓦锡呈送给科学院一篇论文,在11月宣读,摘要发表在12月。^①其中他描述在密封的曲颈瓶(焙烧前后加以称重)中,焙烧锡和铅的实验。他发现重量没有变化,从而推翻了波意耳的关于可称量的火粒子的固定的学说(见64页)。打开曲颈瓶的口,就进来一些空气,于是重量稍有增加,他推想所增加的重量等于与金属化合的空气的重量。^②

1745年,圣彼得堡的教授罗蒙诺索夫(Lomonosov 1711—1765)^③已经批评过波意耳的实验和结论,他把这个实验中质量的增加解释为因吸收空气所致。在他1750年所做的(未发表的)实验中,发现重量没

① *Rozier's Observations sur la Physique*, 1774, v. 448.

② 严格讲来这并不对,因为焙烧后,曲颈瓶中含有比空气轻的氮。

③ *Ostwald's Klassiker*, No. 178; Menshutkin. *Russia's Lomonosov*, Princeton, 1952; *Nature*, 1953, clxxi. 138.

有增加。贝卡里亚(Beccaria)1759年证明,用密闭容器中的空气焙烧锡或铅,容器越大,被焙烧的锡或铅的总量也就越多。

1778年,拉瓦锡发表他的著作的多次改定本,^①其中谈到,空气由两部分弹性流体组成(舍勒在1777年已发表这点),一部分同金属化合,另一“有臭气”的部分他错误地说成是非常复杂(fort composée)的东西。1774年12月,拉瓦锡还认为,在焙烧时,空气全都能同金属化合。

但是,1774年10月普里斯特利同设尔本勋爵一起访问巴黎,在宴会上告诉了拉瓦锡他发现了脱燃素气体,说“是从沉淀物及铅丹得到”;对于这事,他说,“所有来宾,拉瓦锡夫妇同每个人一样,都表示非常惊奇”。^②

拉瓦锡也接到过舍勒的1774年9月30日的来信^③,信中请求他试用火镜加热碳酸银,用石灰水吸收所得气体中的固有空气,看蜡烛是否还能在此气体中点着。当时舍勒已经知道用这种办法,一般地加热就可得到氧。

1774年11月,拉瓦锡试做普里斯特利用火镜加热红色沉淀物(氧化汞)的实验。又在1775年2月和3月重复做此实验,于4月26日在科学院宣读论文。1775年5月,^④他宣称“在焙烧时,与金属化合的要素不是空气的一部分,而是‘全部空气本身’(l’air lui-même entier),加热红色沉淀物(氧化汞)放出的空气密度和普通空气几乎一样,它被一氧化氮减去的体积($\frac{1}{3}$)和普通空气的被一氧化氮减去的体积几乎相同。硝石中结合的空气就是失掉其可扩张性的普通空气。与金属化合的空气能够助燃,维持呼吸,“甚至比我们生活于其中的空气还要纯粹”。

在1778年发表的论文修订本^⑤中,“空气本身”改成“空气的更适于卫生更纯粹的部分”或“空气中永远可呼吸的部分”,还改正一些事实上的错误。拉瓦锡在论金属的焙烧的论文修订本(也在1778年出版)中说,“大气中不是全部空气都是可以呼吸的;金属焙烧时与金属

① Priestley. *The Doctrine of Phlogiston Established*, 1800, 88.

② Priestley. *The Doctrine of Phlogiston Established*, 1800, 88.

③ Scheele. *Collected Papers*, Dobbin 译, 1931, 350; 原文是法文。

④ Rozier’s *Observations sur la Physique*, 1775, v. 429.

⑤ *Oeuvres*, ii. 122.

化合的那部分空气是合乎卫生的,剩下的一部分是一种碳气(mofette),不能维持动物的呼吸也不能助物体燃烧”。

1776年^①,拉瓦锡把水银溶解在硝酸中,收集一氧化氮,蒸发溶液得到硝酸汞,硝酸汞加热以后转变为红色沉淀物(氧化汞)。128

把所得红色沉淀物加热,他得到原来重量的水银以及“纯粹空气”或“真实空气”,在普通空气中,它同三四倍体积的“有毒空气”(air nuisible)混合在一起。“有毒空气”既不能助燃,也不能用来呼吸。他说“纯粹空气”是指“我从水银烧渣或沉淀物制取的空气和普利斯莱先生(M. Prisley)(sic)^②用硝石精处理大量物质所制取的空气”。他本应该提到,普里斯特利在1774年10月告诉他,普氏已经通过加热红色沉淀物(氧化汞)制取出它来。^③

拉瓦锡在关于水银的实验中,已经把硝酸分解成亚硝空气(一氧化氮)和纯粹空气(氧),并在水面上把大约2体积亚硝空气和1体积纯粹空气混合,他以为生成的是硝酸。)他当时并不知道亚硝空气的组成,但由此结果,他就把 NO_2 当成硝酸酐的化学式,卡文迪许(1785)发现其式是 $\text{NO}_{2.33}$,到1814年,柏尔采留斯(Berzelius)才求出硝酸酐正确的化学式 N_2O_5 。

拉瓦锡^④在1777年(舍勒的著作已发表)呈送、1780年出版的一篇论文中所描述的著名的实验,证实了他关于大气组成的见解。

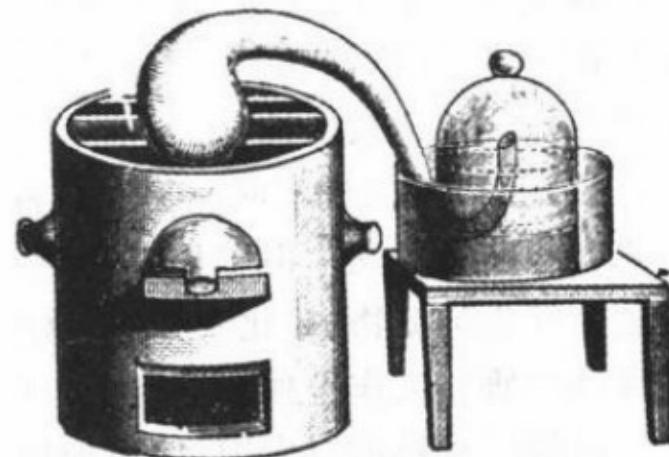


图58 拉瓦锡所用的仪器装置,在界定空气中加热水银。

① *Recueil de Mémoires et d'Observations Sur la Formation & sur la fabrication du Salpêtre*, Paris, 1776, 601—617; Partington, *Annals of Science*, 1953, ix. 96. (改正 Hartog, *ibid.*, 1941, v. I, 及其他作者); Lavoisier, *Mém. de l' Acad.*, 1776(1779), 671; *Œuvres*, ii. 129.

② sic 意为“原文如此”,此处表示拉瓦锡故意把普里斯特利(Priestley)的姓写错。——译注

③ 彼埃尔·贝岩(Pierre Bayen)在1775年2月已经谈到红色沉淀物加热后,其重量减少 $\frac{1}{15}$,没加入任何含有燃素的物质,它就转变为汞,同时烧渣“放出大量的弹性流体,由于这些弹性流体,烧渣才具有它那状态。”*Opuscules chimiques*, 1797, i. 298; *Rozier's Observations sur la Physique*, 1775, v. 154. 拉瓦锡从没提过贝岩。

④ *Œuvres*, ii. 174; *Traité de Chimie*, 89, 1735.

他在一曲颈瓶中加热 4 盎司水银，曲颈瓶与钟罩内水银面上的空气连通，空气的体积已被测定。罩内及瓶中的空气总体积是 50 立方英寸。经过一段时间，他注意到在水银面上生成烧渣的红色鳞斑，12 天后，鳞斑不再增加，把火撤去，停止实验。空气体积缩减到 42 立方英寸，剩下的气体是“有臭味的空气”，最初，拉瓦锡叫它大气的碳气 (atmospheric mofette)，后来叫它为 azote，1791 年夏比塔 (Chaptal) 称它为 氮。把水银烧渣的鳞斑收集在一起，称得质量为 45 哩，然后转移到一

129 个小曲颈瓶中加热；得到 $41\frac{1}{2}$ 哩水银和 8 立方英寸的脱燃素空气，这是“一种弹性流体，比一般空气更适于呼吸和助燃”。把这种纯粹空气加到“大气的碳气”中就组成一般的空气。

拉瓦锡在这个实验中所用的仪器装置如图 58 所示，这个图是从拉瓦锡著的《化学概论》(*Traité de Chimie*) 中复制的，这本书的所有插图均为拉瓦锡夫人所绘。

拉瓦锡^①在谈到氧时，说到“这种气体，普里斯特利先生、舍勒先生和我大约同时发现”，但普里斯特利^②说(如上所引)，他告诉过拉瓦锡他加热红色沉淀物(氧化汞)制得这种气体的实验，同时承认舍勒的和他自己的研究工作是独立进行的。拉瓦锡没资格说他发现氧气。^③

130 虽然拉瓦锡没有发现氧，但他的确是理解这个发现的后果的第一个人，他了解氧作为一个元素的真正本性，并通过精巧的实验，建立起已被胡克和梅猷预示过的燃烧和金属的焙烧的正确的化学理论。他使化学发生全面的革命——贝泰罗 (Berthelot) 把他的工作当做“*La révolution chimique*”(化学革命)来谈——尽管在他的时代以前所写的化学书，对于一个不熟悉化学史的学者来说是不易理解的，但拉瓦锡著的《化学概论》读起来就像一本近代的教科书的颇老的版本。

然而，从拉瓦锡开始的建立“近代化学”的过程中，或许强调燃烧

① *Traité de Chimie*, 1789. 38.

② *Doctrine of Phlogiston Established*, 1800. 88; 在他著的 *Experiments on Air*, 1775, ii. 26, 他说，在他 1774 年 10 月访问巴黎时：“我经常向拉瓦锡先生……表示我对这种气体的惊奇……”

③ Berthelot. *Nature*, 1890, xlili, I (“氧肯定是普里斯特利发现的”); Thorpe. *Essays*, 1902, 149f.; French. *J. Chem. Education*, 1950, xxvii, 提出；普里斯特利并不能肯定他 1774 年 8 月用的是真正的红色沉淀物(氧化汞)；但普里斯特利特别说过，瓦尔泰尔向他保证过氧化汞是真的。见 100 页。

学说太过分了。这门科学还有其他部分,戴维(Davy)^①说的不错,假使燃烧学说必须修正,“化学的伟大学说,定比例学说和物体的亲和力学说,必定仍然保持不变”。

我们甚至在这里单单提一下拉瓦锡导出新理论的所有著作并非不可能的,因为只在 1768—1787 年间,他呈送给科学院的论文就有 60 篇以上。^②

拉瓦锡的燃烧学说

1777 年(1780 年发表)^③,拉瓦锡发现,在空气中燃烧 1 哪磷,吸收 3 立方英寸或 $2\frac{1}{2}$ 哪的空气,剩下 $\frac{4}{5}$ 或 $\frac{5}{6}$ 的大气的碳气(mofette atmosphérique),如果把它同“脱燃素空气或恒可呼吸的空气”混合补足成原来的体积,这样得到的气体的所有性质和普通空气相同。他断言 $\frac{1}{4}$ (sic) 体积的空气与磷化合生成“有形的磷酸”(即 P_2O_5 ; 拉瓦锡所说的“酸”总是指酸酐)。燃烧硫磺会引起空气体积减缩,矾(硫)酸沉积出来,其重量为硫磺的两三倍。(这个错误在《化学概论》(1789)中重犯,66 页)拉瓦锡感到可以推出:磷酸和硫酸所含的恒可呼吸的空气占其总重量的一半以上。

1777 年(1780 年发表)^④,拉瓦锡测定硫酸的组成:把硫酸和水银一起加热,放出二氧化硫,然后把盐(硫酸汞)强热,它就分解成汞、二氧化硫和氧。于是他推断“挥发性亚硫酸是部分脱氧的矾酸”。131

在《燃烧通论》这篇论文(1777 年 9 月 5 日,出版于 1780 年)^⑤中,拉瓦锡提出他的新的燃烧学说:

- (1) 燃烧时,均有火质或光放出;
- (2) 物体只能在纯粹空气(氧气)中燃烧;

① *Elements of Chemical Philosophy*, 1812, 488; Works, iv. 364.

② 见 Fourcroy. *Système des connaissances chimiques*, 1801, vol. i., 36f. 的表。

③ *Oeuvres*, ii. 139.

④ *Oeuvres*, ii. 194.

⑤ *Oeuvres*, ii. 225.

(3)燃烧时有“纯粹空气的破坏或分解”，燃烧物体重量的增加精确等于“被破坏和分解的”空气的重量；

(4)已燃烧物体由于加上使其重量增加的物质而变成酸；

(5)纯粹空气是火质或光和一个基的化合物。燃烧的物体在燃烧时取去这个基，因为燃烧的物体吸引这个基的力量远比热容质为强，于是把与基结合的热质释放出来，表现为火焰、热和光。

拉瓦锡说，燃素学说把现象解释得“非常好”，可是却把火质（燃素）安置在可燃物里，而他提出另外一个假说：火质在纯粹空气里。

拉瓦锡通过 1786 年^①发表的实验证明，热质是没重量的。把磷放在封闭烧瓶的空气中燃烧，重量没有可察觉的改变。上述燃烧学说中的第(5)项，是布莱克的潜热理论（见 80 页）的推广，这理论假定冰变成水、水变成蒸汽，都是由于同热质化合。1787 年居东·德·莫尔渥把不可称量的热质命名为“calorique”（caloric，热或火素）。^②拉瓦锡说，焙烧是缓慢的燃烧，不产生酸，而产生烧渣；这是金属同纯粹空气的基的化合物。

132

1782 年，拉瓦锡说孔多塞（Condorcet）曾建议用“生命空气”这词代替纯粹空气，但是在一篇 1777 年收到、1779 年宣读、1781 年出版的论文^③（题目是《酸的性质及其组成要素通论》）中，拉瓦锡把纯粹空气的基叫“酸化要素”或“氧素”（principe oxigine），后来^④他改成“oxygène”，这字是从“希腊文 ὀξεία (酸) 和 ὀξείωμα (我产生，这字是 γεννάω 的误写)”而引申出来的，他把纯粹空气叫“氧气”（gaz oxygène）。气体（gas）这个词，从范·海尔孟时代（见 43 页）起已经常常使用，马凯把它用到法文中，拉瓦锡把它改为 gaz。

磷酸、硫酸、硝酸，几乎所有的酸都含有与氧素结合在一起的各种不同的基。他在一个定量实验中把糖与硝酸共煮，糖被氧化，放出亚硝空气（NO）和“（气态）白垩酸”（acide crayeux aériforme，即二氧化碳），并产生草酸，它“是由白糖和大约 $\frac{1}{3}$ 糖重的酸化要素化合而成”。

① *Oeuvres*, ii. 618.

② *Oeuvres*, ii. 618.

③ *Oeuvres*, ii. 248.

④ *Traité de Chimie*, 1789. 54—55.

他在水银面上的氧气中燃烧木炭来测定“白垩酸”的组成^①。因为同时也生成水(直到 1784 年,拉瓦锡才知道水的组成),经过校正后,拉瓦锡求出一份白垩酸含有 0.234 503 份碳素(*substance charbonneuse*)及 0.765 497 份氧素(拉瓦锡总是用过多位的小数)。他后来^②采用 72 和 28,正确的数字是 72.3 和 27.3,这是他得到的好定量结果中的一个。在这篇论文中,他把白垩酸称为“亚碳酸”(*acide charbonneux*),1787 年改称为“碳酸”(*acide carbonique*)。^③

拉瓦锡和拉普拉斯(Laplace)在 1783 年^④ 用冰量热计测量比热和燃烧及呼吸过程中所放出的热量。这个工作既在理论方面也在实验方面奠定了热化学的基础,因为他们两人陈述了一个原理:从元素生成一个化合物放出多少热量,分解这个化合物也就需要同样多热量。他们说:呼吸确实是一种很缓慢的燃烧,但除了缓慢以外完全像木炭燃烧一样;“它在肺内部发生”和“这种燃烧所放出的热量,传给流经肺的血液,进而传遍动物的组织”。他们把一头几内亚猪放在充以氧气的冰量热器中,测量熔化的冰重和产生的二氧化碳的量。他们再另外做一个实验测量在氧中燃烧木炭生成这么多二氧化碳所放出的热量,得出燃烧木炭可以熔化 10.38 盎司冰,而几内亚猪熔化 13 盎司冰。¹³³

拉瓦锡的呼吸实验

梅猷、舍勒、普里斯特利和拉瓦锡都觉察到燃烧和呼吸极其相似。拉瓦锡^⑤ 认为吸人肺中的氧气氧化血液中的含碳物质,产生呼出的二氧化碳,动物体热就是这个氧化的化学过程的结果。拉瓦锡在他与塞贡(Seguin)合作的论文^⑥(1789;1793 年出版)中。描述了呼吸实验,其中测量出消耗的氧气和产生的水和二氧化碳的量(图 59)。

拉瓦锡认为产生动物热的氧化过程在肺中发生,但梅猷已经知道

① *Œuvres*, ii. 403.

② *Traité de Chimie*, 1789, 68.

③ *Méthode de Nomenclature, Chimique*, 1787, 100.

④ *Œuvres*, ii. 283;这篇论文所注日期是 1783 年 6 月 18 日。

⑤ *Œuvres*, ii. 676, 688;1785 年和 1789 年的论文。

⑥ *Œuvres*, ii. 688, 704.

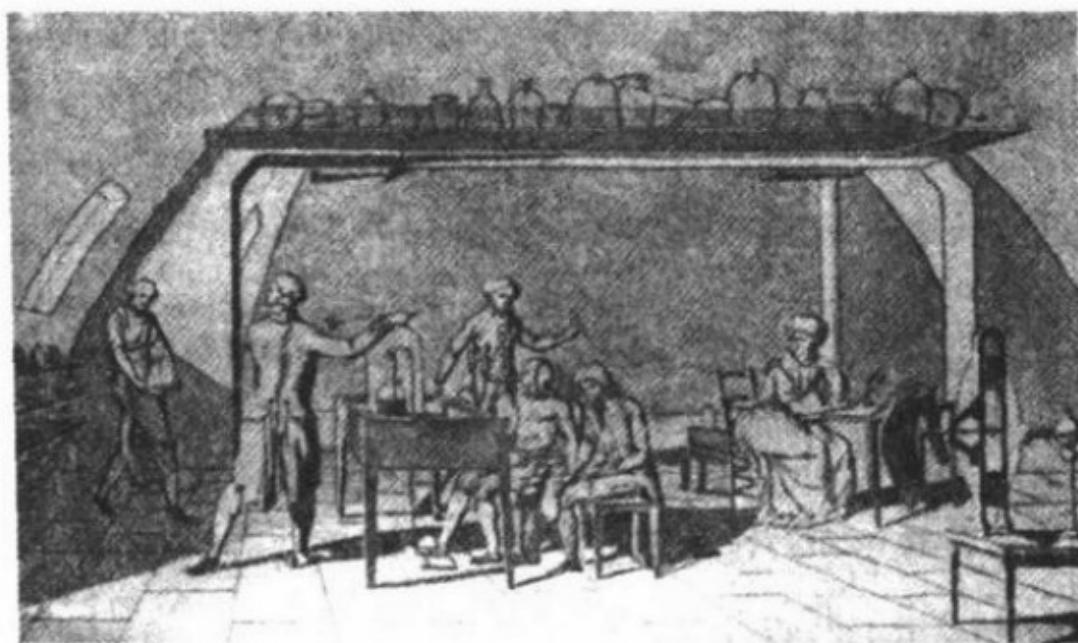


图 59 拉瓦锡的呼吸实验

塞贡通过固定在面具上的管从瓶中呼吸空气或氧,瓶立在槽中。拉瓦锡夫人坐在桌旁。(取自拉瓦锡夫人的绘图)

它在肌肉中发生(见 71 页)。拉瓦锡和塞贡说,食物所供给的碳和氢氧化生热的过程发生于肺的管中,在这里面从血液中分泌出来一种由碳和氢组成的体液。哈森夫拉茨(Hassenfratz)^①说拉格朗日(Lagrange)猜想氧化发生“不仅仅在肺中,而且还在血液循环所达的身体各部”,但直到 1837 年古斯塔夫·马格努(Gustav Magnus)证明动脉血液和静脉血液都在真空中放出氧和二氧化碳,这种见解才被普遍接受。^②

化学元素

拉瓦锡把“元素或要素”定义为“分析所能达到的终点”,这定义本质上和波意耳的定义一样,但它是尝试性的,“因为我们至今还没发现把它们分开的方法,我们才把它们看成简单的物质,我们永远不应该假定它们是复合的,除非实验与观察证明它的确是这样”。^③他著的 *Traité* 中的元素表见下页,(第三类的 acidifiables 显然应改成 salifi-

① *Oeuvres*, ii. 688, 704.

② *Ann. de Chimie*, 1791, ix. 961.

③ *Traité*, 1789, (序言) preface 及 192.

ables), 值得注意的是其中没有碱, 这是因为他和贝尔托莱的氨的分解(1785)对比起来考虑, 他想以后会证明碱是个化合物。

	<i>Noms nouveaux.</i>	<i>Noms anciens correspondans.</i>
	Lumière.....	Lumière.
		Chaleur.
		Principe de la chaleur.
	Calorique.....	Fluide igné.
		Feu.
<i>Substances simples qui appartiennent aux trois règnes & qu'on peut regarder comme les éléments des corps.</i>		Matière du feu & de la chaleur.
	Oxygène.....	Air déphlogistique.
		Air empiréal.
		Air vital.
	Azote.....	Base de l'air vital.
		Gaz phlogistique.
		Mofete.
	Hydrogène.....	Base de la mofete.
		Gaz inflammable.
	Soufre.....	Base du gaz inflammable.
	Phosphore.....	Soufre.
<i>Substances simples non métalliques oxidables & acidifiables.</i>	Carbone.....	Phosphore.
	Radical muriatique.	Charbon pur.
	Radical fluorique .	Inconnu.
	Radical boracique..	Inconnu.
	Antimoine.....	Inconnu.
	Argent.....	Antimoine.
	Argent.....	Argent.
	Arsenic.....	Arsenic.
	Bismuth.....	Bismuth.
	Cobalt.....	Cobalt.
	Cuivre.....	Cuivre.
	Etain.....	Etain.
<i>Substances simples métalliques oxidables & acidifiables.</i>	Fer.....	Etain.
	Manganèse.....	Fer.
	Mercure.....	Manganèse.
	Molybdène.....	Mercure.
	Nickel.....	Molybdène.
	Or.....	Nickel.
	Platine.....	Or.
	Plomb.....	Platine.
	Tungstène.....	Plomb.
	Zinc.....	Tungstène.
	Chaux.....	Zinc.
	Magnésie.....	Terre calcaire, chaux.
<i>Substances simples solifiables terreuses.</i>	Baryte.....	Magnésie, base du sel d'Epsom.
	Alumine.....	Barote, terre pesante.
	Silice.....	Argile, terre de l'alun, base de l'alun.
		Terre siliceuse, terre vitrifiable.

135

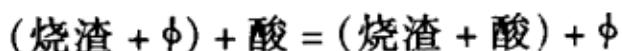
拉瓦锡的元素表(1789)

新的化学命名法

布莱克是最早接受拉瓦锡的见解的化学家中的一个,他在 1784 年前就教过这些。^①1785 年贝尔托莱接受新理论,跟着居东·德·莫尔渥在 1786 年和孚尔克拉 (Fourcroy 1755—1809) 在 1786—1787 年也接受了。¹³⁶ 1787 年,拉瓦锡与这三位化学家一起发表《化学命名法》 (*Méthode de Nomenclature Chimique*),把化学物质的命名改变得与新学说相适应。这命名法和拉瓦锡的《初等化学概论》 (*Traité élémentaire de Chimie*, 1789) 一样,有助于大家接受新学说。孚尔克拉在他著的书里和讲课中热情地宣传新学说,他著的《化学知识体系》 (*Système des connaissances chimiques*, 11 卷, 1801) 写得十分详尽而清楚。法国以外的化学家都效仿他们,只有少数老顽固像英国的普里斯特利、法国的马凯、德国的威克里布坚决不改变旧观点。德国化学家同别人一样地接纳新学说,C. 吉尔谭纳 (Girtanner) 根据拉瓦锡的观点写成第一本德文教科书《反燃素学说的化学基础》 (*Anfangsgründe der anti phlogistischen Chemie*, 1792)。

水的组成

要想其他化学家都接受拉瓦锡的新学说,必须克服一个严重的困难。像锡或锌之类的金属溶解于酸中就放出可燃空气,把溶液蒸发后就剩下一种盐,盐强热以后分出盐中的酸剩下金属烧渣。当把金属烧渣溶解于酸中,又可生成同样的盐,但这时就没有可燃空气放出。第一个实验中的可燃空气从哪里来的? 对燃素论者,这个问题不难回答。可燃空气是燃素,金属是(烧渣 + 燃素);盐是(烧渣 + 酸)。第一个实验中:



^① R. Lubbock. *Dissertatio de principio sorbile*, Edinburgh, 1784. 12.

这个困难非常严重,拉瓦锡提不出什么解释,卡文迪许研究由可燃空气和脱燃素空气合成水,才提供头一个线索。

1781年,普里斯特利在瓶中爆炸可燃空气和脱燃素空气的混合物,看到有露珠的沉积。普里斯特利说这个“无目的的实验”证实了瓦尔泰尔的意见,即“普通空气燃素化以后沉积出其中的水汽”。瓦尔泰尔用电火花使一个封闭的铜球中的气体混合物爆炸,发现重量稍稍减少,他把这事归结为热逸出所致。普里斯特利把这些实验告诉詹姆斯·瓦特和卡文迪许,卡文迪许得到普利斯特利许可以后继续做这些实验。卡文迪许的实验以后将要谈到(116页)。

137

1782年3月,普里斯特利^①研究,在卡文迪许1766年所发现的可燃空气(氢)中,加热金属的烧渣使它还原。他把气体用水或水银封闭在钟罩内,把烧渣放在垂直的匙子中,用火镜聚焦太阳光使之加热。他用铅丹做实验,结果得到金属铅,他又调节得使烧渣实际上吸收了所有可燃空气。因为铅 = 烧渣 + 燃素,似乎可燃空气与燃素完全相同,卡文迪许(1766)和刻尔万(1782)也都持有这种看法。普里斯特利以为金属应该比烧渣重,但从来不是这样,他于是推断重量的减少是由于一些烧渣的升华。他说:^②

“因为看到金属实实在在被还原了,同时空气又减少了相当的量,我不能不怀疑,烧渣确实从空气中吸入一些东西,从这东西的效果是把烧渣变成金属来看,它不可能是别的,只可能是化学家一致命名为燃素的那个东西。”

普里斯特利断言:燃素出现在金属的化合状态正如固定空气出现在白垩中一样,两者同样都能被酸排出。他用水银烧渣重复这个实验,可燃空气用水银封闭,“即使可燃空气事先用固定硝砂(氯化钙)干燥过”,仍观察到有“相当量”的水生成。他认为这水含在气体中,并“当这种空气分解时”沉积出来。

普里斯特利还发现,在碱质空气(氨气)中加热铅的烧渣使之还原时,剩下大量的燃素化空气(氮)。

① 给魏池武德的信,见 *Bolton. Scientific, Correspondence of Joseph Priestley*, 1892, 33, 35.

② *Experiments on Air*, 1790, vol. i. 248f., 276.

卡文迪许研究水的合成

卡文迪许从可燃空气(H_2)和脱燃素空气(O_2)合成水的实验,最初只是作为普里斯特利和瓦尔泰尔(见115页)初步研究工作的继续。他的论文题目是《关于空气的实验》(*Experiments on Air*)。^①他一开始就证明:这两种气体在一个密闭的铜或玻璃容器中爆炸时,并非像瓦尔泰尔所设想那样有重量的减少。根据应用不同混合物的实验结果,他得出结论:

“当可燃空气与普通空气以适当的比例进行爆炸,几乎所有的可燃空气和差不多 $\frac{1}{5}$ 的普通空气失掉它们的弹性,凝结成露珠排在玻璃上。”

“为了更好地考察露珠的性质”,他把两种气体一起燃烧,“燃烧过的空气”通过8英尺长的管,使之凝结成露珠。“用这种方法,玻璃管中凝结出135喱以上的无臭无味的水,把它蒸发到干没有看见什么沉积物剩下,蒸发时也没有发生任何气味。一句话,它简直就是纯水。”

于是卡文迪许重复普里斯特利的实验,他用电火花引着可燃空气和脱燃素空气于“一个能容8800喱量^②的玻璃球,装有黄铜塞和用电引火的装置。把这个球用抽气机抽空,然后用可燃空气和脱燃素空气充满其中,充满的方法是:关上塞,塞口上安上一个弯玻璃管,把玻璃管另一端通到倒置在水面的玻璃瓶中,玻璃瓶中盛有19500喱量的脱燃素空气和37000喱量的可燃空气的混合物;所以,当打开塞时,一些混合空气冲出通过玻璃管,充满了整个球”。他在脚注中说明,弯管的另一端用一块蜡封上,“升到水面以上,(蜡)就被擦掉”。气体含有水汽,他没打算弄干它们,虽然卡文迪许以前用过干管(见86页)。

卡文迪许只作了以上的描述,没有爆炸气体用的玻璃球的图,但可以认为原来用的“卡文迪许量气计”表示如图60。他在球中连续进行几次爆炸,可燃空气和脱燃素空气的体积比是2.02:1,这与空气的实验基本符合,在球中大约收集了30喱水,但发现“水味道特别酸,把水用固定碱饱和,蒸发后产生大约2喱硝石,所以它由水以及少量亚

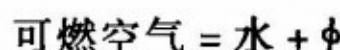
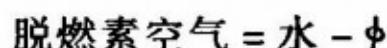
^① *Phil. Trans.*, 1784, lxxiv. 119; *Alembic Club Reprint*, No. 3; Partington. *The Composition of Water*, 1928.

^② 嘴量(grain measure)指1喱水的体积量。——译注

硝酸组成”。他发现如用过量的脱燃素空气,生成的酸就多一些,但如用过量可燃空气,就没有酸生成,可燃空气与普通空气一起爆炸也没有酸生成。卡文迪许让这个酸给难住了,于是着手研究它产生的原因,从而推迟他的论文的发表。这时他说:

“我想我们必须承认,脱燃素空气实际上不是别的,而是脱燃素的水或去掉其燃素的水;换句话说,水由脱燃素空气与燃素化合而成;并且,可燃空气或者如普里斯特利博士及刻尔万先生所设想那样是纯粹燃素,或者是由水和燃素的结合而成。”

不妨提一下,卡文迪许本人在 1766 年已经假定可燃空气是纯粹燃素。这两种看法中,卡文迪许认为第二种更合理,即:



这样一来,生成的水就假定是预先存在在两种气体中,爆炸的原因是由于燃素的重新分配。

他宁愿抱第二种看法的理由可以这样解释:普通空气或脱燃素空气在常温下就能和亚硝空气(NO)化合,而 NO 又是硝酸和燃素的化合物(见 86 页);因为(在水存在下)有硝酸生成,所以脱燃素空气可以从硝酸与燃素的化合物中把燃素抽出来。但是,可燃空气(除非到赤热)不和脱燃素空气发生作用,所以,如果可燃空气就是自由燃素,那就很难解释这事。

卡文迪许在 1784 年付印的一篇论文中,附带提到这个结果也可用拉瓦锡的学说来解释,如果“我们必须假定水是由可燃空气和脱燃素空气化合而成……的确……把脱燃素空气加到一物体上就等于从这个物体去掉其燃素再加上水”;但是“被普遍接受的燃素的原理,至少同拉瓦锡先生的学说一样,能够解释所有的现象”,所以卡文迪许还是坚持燃素学说。他有时似乎遵循新学说的思路来考虑问题,但用的仍是老术语,譬如他说红色沉淀物(氧化汞)“只不过是在其制备过程中从大气中吸收脱燃素空气”。^①



图 60 卡文迪许的
燃烧球(“量气管”)
(取自曼彻斯特大
学被认为 是原来的
装置的照相)

140

① *Alembic Club Reprint No. 3.29.*

硝酸的组成

卡文迪许在 1785 年发表的关于硝酸的组成的第二篇论文^①中, 找到了水有酸性的原因的解释。硝酸(他称为“亚硝酸”)是由脱燃素空气中所含的一些杂质氮(“燃素化空气”)生成。可燃空气和普通空气

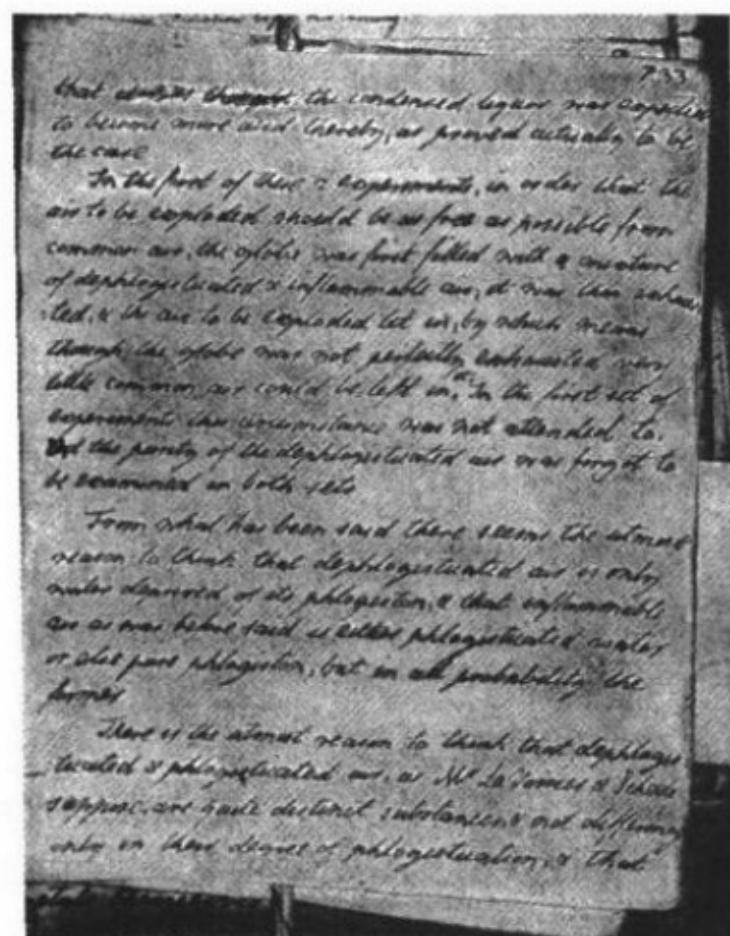


图 61 皇家学会档案中, 卡文迪许的论文的手稿的一部分

一起爆炸并不生成硝酸, 这是火焰不够热的缘故。卡文迪许通过实验证明用电火花通过氧和氮, 就生成硝酸, 有苛性钾溶液存在时, 就产生硝石。(普里斯特利在 1774 年已知道以电火花穿过石蕊溶液上面的空气可生成一种酸^②。) 卡文迪许把这两种气体的混合物封闭在倒置于水银中的弯玻璃管内, 水银上也含一些钾碱溶液(“皂渣”) (图 62)。电火花通过气体时, 气体逐渐消失, 结果生成硝石溶液。把过量的氧用硫酐(硫化钾)溶液吸收掉后, 只剩下一个很小的气泡, “肯定不超过通到管中的燃素化

空气的总容量的 $\frac{1}{120}$, 所以, 假如我们大气中的燃素化空气有某一部分与其余部分不同, 也不能还原变成硝酸, 那么我们就可以准确地断言这一部分不会超过总量的 $\frac{1}{120}$ ”。

这种少量的剩余气体很久以后才被累利 (Rayleigh) 和拉姆赛

① *Phil. Trans.*, 1785, lxxv. 372.

② *Experiments on Air*, 1774, i. 183.

(Ramsay)证实为氩，氩的检出是对卡文迪许卓越的实验技巧和他报告结果的绝对诚实态度的一个献礼。卡文迪许说这个实验证明了“用电火花可使燃素化的空气和脱燃素的空气结合或化合，这样就变成亚硝酸。亚硝酸与皂渣溶液结合生成硝石溶液；因为在这些实验中，这两种气体的确消失，而硝酸确在其处生成”。

卡文迪许的卓越的技能也表现在他看出：虽然这溶液与硝酸银生成沉淀，但这并非由于盐酸所致，这是因为硝石强热以后就放出脱燃素空气，剩下的东西溶解于水，与硝酸银生成（氯化银）沉淀。“燃素化硝石的这个性质值得化学家注意，因为用银溶液检查海酸存在与否时，不加以注意有时就会导致错误。”因为有些化学家怀疑卡文迪许结果的精确性，皇家学会组织一个委员会，在1787—1788年重复这些实验，并且完全证实了这些结果。

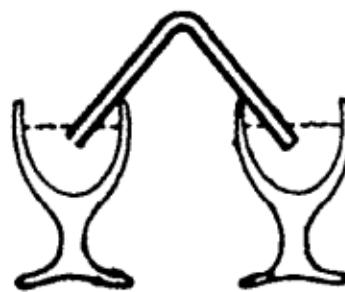


图 62 卡文迪许使电火花通过钾碱上面空气的仪器。

142

关于水的争论

卡文迪许做他的实验的时候，普里斯特利并没闲着。他把小块木炭用陶甑加热来制取可燃空气，所以其中必定含有一氧化碳；他还加热硝石制取脱燃素空气，所以其中必定含有氮。他把这样制出的可燃空气和脱燃素空气放在一起爆炸，不出我们所料，他得到固定空气和硝酸。爆炸所生成的水的重量是用滤纸吸掉球内的水再称重以后测定出的，普里斯特利说他不十分满意，“希望有一架更精密的天平”，但“尽我所知，总可以从滤纸吸收的水分求出被分解空气的重量”。^①

詹姆斯·瓦特写了两封信，第一封（日期是1783年4月26日）给普里斯特利，第二封（日期是1783年11月26日）给德·吕克（De Luc），解释普里斯特利的实验。普里斯特利把4月26日的信交给皇家学会主席约瑟夫·邦克斯（Sir Joseph Banks），并曾被布雷顿（Blagden）看过。本来打算宣读这封信，但瓦特要求推迟一些日子，因为他希望有时间检查一些新实验，据说普里斯特利的这些实验与他的理论有矛盾。1784

143

① *Phil. Trans.*, 1783, 414.

年 1 月 15 日,宣读了卡文迪许的论文(《关于空气的实验》),于是瓦特要求宣读他的信,就这么办了,1784 年 4 月 22 日宣读第一封信(日期是 1783 年 4 月 26 日),1784 年 4 月 29 日宣读第二封信(日期是 1783 年 11 月 26 日)。这是由于一个皇家学会的外籍会员德·吕克向瓦特恶意地表示卡文迪许想剽窃瓦特理论所致。瓦特在给普里斯特利的一封信中提出,“水是由脱燃素空气和去掉其一部分潜热的燃素所组成”。因为瓦特说燃素和氢一样,好像他认为自己是第一个明确陈述水的组成的要求颇为合理。事实上,瓦特似乎根本没有完全懂得他自己说话所指的意思。他在给德·吕克的 1783 年 11 月的那封信中说:“简单说,我的看法就是空气是水去掉其燃素再同热结合而成。”

瓦特的理论很可能是普里斯特利给他的几封信中讲到普里斯特利在(多孔的!)陶瓶中煮水转变为水汽的结果。瓦特在 1782 年 12 月 10 日写信给波尔顿(Boulton):“我常说,如果能把水加热到红热或更厉害,它可能会转变为某种空气,因为在这种情形下,蒸汽已失去它所有的潜热,潜热就只可转变为显热,随之流体全部性质会完全改变。普里斯特利博士已经用实验证明这一点。”^①戴维在 1799 年写的一封信中说瓦特和凯尔(Keir)“仍是燃素论者”,^②瓦特——道德品质极为高尚的人——的要求似乎被过高估计了。结果发生“关于水的争论”,著名的化学家和著名的律师都参加了,详情参看威尔逊(Wilson)著的《卡文迪许传》(*Life of Cavendish*, London, 1851)和缪尔海德(Muirhead)编的《瓦特关于他发现的水的组成学说的通信集》(*Correspondence of the Late James Watt on his Discovery of the Theory of the Composition of Water*, London 1846),其中包括许多原始文件,也谈到拉瓦锡的要求。^③不管裁决的意见对瓦特有利还是不利,至于拉瓦锡,无可争辩,他没有资格要求说他证实这个事实,这是别人告诉他卡文迪许的实验以后他才知道的,但是,他最先加以正确的解释(然而,这是卡文迪许的说法,见 117 页)。事实如下:

1783 年五六月间,卡文迪许的助手布雷顿访问巴黎时曾把卡文迪许的发现告诉拉瓦锡。拉瓦锡原来认为在氧中燃烧可燃空气会生成一个酸,他已经找寻过这酸,但没有成功。他在后来的论文(见下文)

^① Bolton. *Correspondence of Priestley*, New York, 1892, 45.

^② Paris. *Life of Davy*, 1831, i. 79.

^③ 参见 Thorpe. *Essays*, 1902, 98f., 163f.

中提到 1776—1777 年马凯曾注意到被氢焰“舐”着的冷的瓷茶托面上有水珠沉积,他还提到布凯(Bucquet)曾忖度固定空气可能是燃烧的产物,但拉瓦锡却认为生成的可能是亚硫酸或者硫酸。他描述布凯和他自己所做的实验把这两种意见都推翻了。^①拉瓦锡在 1783 年 6 月 24 日见到布雷顿后做了一个粗糙的实验:在氧中燃烧氢气并收集生成的水。这个实验根本不是定量的,可是第二天他就呈送给科学院一篇论文,其中他断言:氢和氧化合生成的水的重量等于两气体重量之和,所以水是“由可燃空气及生命空气组成,水的重量等于这两种空气的重量和”。

这个结果不可能是基于拉瓦锡自己的实验,这无疑是根据他从布雷顿处听来的卡文迪许的工作。无论如何,论文中好不容易才提到卡文迪许,其中只谈到:据报道,卡文迪许曾在封闭容器中燃烧两种气体,“得到了很可观的水量”。这篇论文在 1784 年出版,这卷论文集所注明日期是 1781 年(其出版推迟几年),自他 1783 年提交这篇论文之后肯定还修改过,因为其中提到布雷顿是皇家学会秘书,然而布雷顿直到 1874 年 5 月才就任此职。所以,拉瓦锡最后提交论文的日期要比卡文迪许宣读论文的日期 1784 年 1 月晚几个月。卡文迪许的论文重印时又把日期 1784 年误印成 1783 年,这就更增加了混乱。布雷顿在 1786 年(拉瓦锡在世时),在克瑞尔编的《化学纪事》(*Crell's Annalen*)上发表一封信,老是不客气地揭露这位伟大的法国化学家企图剽窃卡文迪许的工作,1790 年,拉瓦锡实际上承认了这事(《化学纪事》, *Ann. Chim.*, 1790, vii, 257。)阿拉哥(Arago)^②研究瓦特所有的文件和未发表的信件之后,虽然判定瓦特占先,但并不认为有必要考虑拉瓦锡的资格。

在注明日期是 1781 年的科学院论文集^③中,描述了 1784 年拉瓦锡和墨斯尼埃(Meusnier)所做的一些实验:把外面用黏土糊上的铁炮筒,放在炉子中加热,筒身稍微倾斜,从固着在炮筒上端的锡漏斗把水

145

① Partington. *The Composition of Water*, 1928, 34.

② *Oeuvres complètes*, 1854, i. 452; 参见 McKie 对材料的重新审查, McKie. *Lavoisier*, 1935, 237f., 证实 Partington, *The composition of Water*, 1928, 30f. 的结论。参看 Kahlbaum and Hoffmann. in *Kahlbaum's Monographien*, No1, 1897, 150f.

③ Lavoisier. *Oeuvres*, ii. 360; Partington. *The Composition of Water*, 1928, 37, 42; Lowry, *Historical Introduction to Chemistry*, 1936, 118.

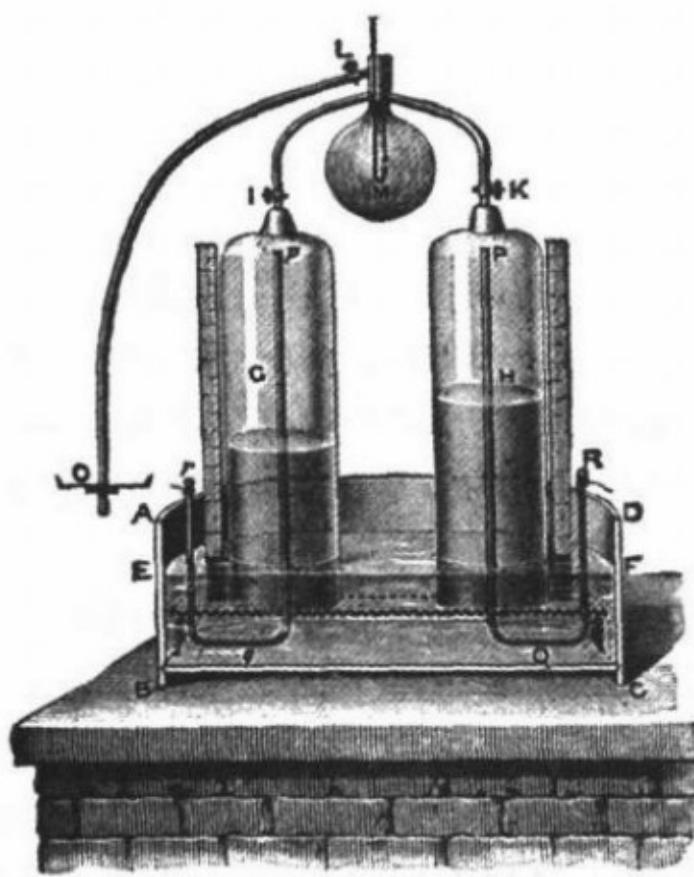


图 63 蒙日燃烧氢气和氧气的实验。气体通过虹吸管 qr、QR 收集在圆筒 G、H 中；气体通过活栓 I 及 K 通向球 M 中，M 事先先通过活嘴 L 导向 O 处的抽气机使之抽空。然后用 M

146 处的电火花使混合气体爆炸,接着再重复这个过程。

慢慢滴到热管中。炮筒的下端联接一个螺旋管，再连到一个管状瓶以收集流过的水，放出的氢收集在集气槽中。1789年^①描述这个实验的改进，其中蒸气通过玻璃管中的热铁，得出水是由85%的氧和15%的氢组成的结论。

蒙日^②也做过类似实验,他用电火花使一个玻璃球中的氢与氧爆炸得到大量的水(见图 63)。这些实验(在 1786 年发表)是在 1783 年在梅济埃尔做的,当时他并不知道卡文迪许的实验。实验结果也不如卡文迪许的

居东·德·莫尔渥建议用“hidrogène”这词称呼可燃空气；^③拉瓦锡^④把它称为

“hydrogène”(来自 $\nu\delta\omega$ 水, $\gamma\epsilon\mu\pi\alpha$ 我产生)。

拉瓦锡为了测量氢和氧并把它们供给燃烧装置花费很多钱,亚瑟·杨(Arthur Young)在1787年看到这个装置,称之为“a noble machine”(贵重的机器)。^⑤可是他所得的结果还不如卡文迪许和其他人[布莱昂·息金斯(Bryan Higgins)、范·马隆(Van Marum)等]用远为简单的装置

① *Traité élémentaire de Chimie*, 1789, 92.

② *Mém. de l' Acad.*, 1783 (1786 出版), 78; Partington, *The Composition of Water*, 1928, 49

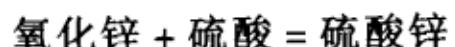
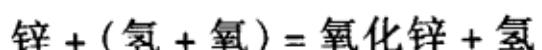
③ *Méthode de Nomenclature Chimique*, 1787, 33.

④ *Traité de Chimie*, 1789, 94.

⑤ Young. *Travels in France*, Cambridge, 1929, 81; 关于此装置, 见 Lavoisier. *Oeuvres*, ii, Plate, IV 及 *Traité*, 1789, Plate IV, Fig. 5 及 Plate VIII.

得到的结果好。拉瓦锡在 1784 年报告^①说,12 体积的氧和 22.924 345 (应为 24) 体积的氢化合,用不精确的密度计算出生成一份水的氧重 0.868 662 73 单位,氢重 0.131 337 27 单位。用孚尔克拉、渥克林、塞贡^②的装置所得的结果并不更好。

现在可以解释第 114 页所提到的困难了。拉瓦锡^③说拉普拉斯在 1783 年 9 月的一封信中提出,金属(例如锌)溶解在稀酸中,就从水中取走氧形成氧化锌,氧化锌溶于酸生成盐,水中的氢就放出来:



拉瓦锡把酸看成氧化物;现在把酸看成(氧化物 + 水): $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$,所以氢实际上来自酸。

1785 年^④,拉瓦锡说燃素是假想的、不必要的东西。1786 年^⑤,他试图证明用他的假说,即氧气是一个基和火质的化合物,能更好地解释燃烧中火的产生。在他的论点中,有些事实上的错误,虽然他的学说中的化学部分很快被大家所接受,但他代替燃素学说的关于火的理论不能认为是满意的(见 75 页)。^⑥

总结和补充

在本章和以后各章的总结中,将概括正文中讨论的每位化学家的研究工作的梗概,并且常利用这机会简单地提一下其他的化学家或补充正文中谈到的化学家所做的研究工作。

牛津化学家

罗伯特·波意耳(1627—1691)给元素、化合物、分析下定义;他相信

① *Oeuvres*, ii. 334.

② *Mém. de l' Acad.*, 1790(1797), 485.

③ *Oeuvres*, ii. 567.

④ *Oeuvres*, ii. 509.

⑤ “Réflexions sur le Phlogistique”, *Oeuvres*, ii. 623—655.

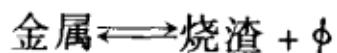
⑥ Partington and Mckie. *Annals of science*, 1938, iii. 337; 1939, iv. 113.

原子(“粒子”)学说,常用它来解释化学变化。他改进抽气机,在英国
 148 首先使用温度计,观察沸腾时的减压效应,制造冷冻混合物(冷却剂),
 测定液体和固体的比重,制备、收集氢气并证明它是可燃的,发现“波
 意耳定律”(1662),研究磷(1680—1682)和木精,考察与空气相关的燃
 烧和金属的焙烧,扩大分析试验,特别是在溶液中的分析(酸和碱;铁
 盐;银与铜盐)。化验矿质水,从李巴威乌斯开始(见49页),也被哈雷
 的教授腓特烈·霍夫曼(Friedrich Hoffmann 1660—1742)所改进。

罗伯特·胡克(1635—1702)进一步做燃烧实验,提出空气中含有固
 定于硝石中的物质(“亚硝空气”),它作为可燃物的溶剂。约翰·梅猷
 (1641—1679),医生,在他著的《五论》(*Tractatus quinque*, 1674)中描述
 极精巧的实验,目的在于证明空气和硝石含有一种共同组分“硝-气
 粒子”或“火-气粒子”或“硝气精”。他认为燃烧是由于“硝-气粒子”
 和可燃物中的“硫素粒子”相碰撞,这理论和胡克的不同。在焙烧金属
 时,大气中的硝-气粒子被固定在金属中,从而引起重量的增加。梅猷遵
 从威利斯的见解,认知燃烧和呼吸是相似的过程。他说得很对,
 动物热是在肌肉中放出,并且证明动脉血置于真空中则放出气体。他
 对化学亲和性(包括挥发性效应)有十分清楚的观念。

燃素时期

约翰·约阿西姆·贝克(1635—1682)引入可燃土质(*terrapinguis*)的
 概念解释可燃性(1669),后来被史塔尔推广成为燃素学说(用来指贝
 克的可燃土质的燃素,这名称以前已经用过),乔治·恩斯特·史塔尔
 (1660—1734)是哈雷的医学和化学教授。他假定,所有的可燃物体和
 金属都含有一种共同的要素——燃素(ϕ),对所有物体,燃素都是一样的,
 当燃烧或焙烧时,燃素就逸出,但它能从一物体传给另一物体;把
 金属烧渣和富于燃素的物质(木炭、油等)一起加热,可使其复原,这时
 金属重新产生:



金属在焙烧时重量增加这个事实,虽然早在16世纪就已知道,
 149 1630年又被让·莱强调过,仍然假定燃素逸出,这或是不顾这个事实,
 或是如后来假定燃素有负重量。

罗蒙诺索夫(1745)解释重量的增加是由于金属把空气固定所致,

他(1750)反驳波意耳的理论(那是由于火粒子的固定)。罗朗·贝楼(Laurent Béraut)在《论重量增加的原因是由于焙烧中获得某些物质》(*Dissertation sur la Cause de l'Augmentation de Poids, que certaines Matières acquièrent dans leur Calcination*, Bordeaux, 1747)一文中推断:重量的增加是由添加某些外来粒子所致,这些外来粒子混在空气中,受热的作用就被分离出来。

在老的燃素学说中,燃素等价于减氧;在后来的理论中,它有时被假定为氢(卡文迪许、刻尔万、普里斯特利),或者为光质(马凯)。

莱顿的教授赫尔曼·波尔哈维(1668—1738)在他的有名的教科书[《化学原理》(*Elementa Chemiae*),1732]中虽然没有提到燃素学说,但他应用了类似的理论,用“火的食料”(pabulum ignis)代替燃素,他认为它几乎以纯粹状态存在于酒精中,燃烧时产生水。

尼古拉·莱梅里,皇家花园的讲授者,他不接受燃素学说,他的教科书《化学教程》(1675)曾多次再版并有不少译本。

燃素时期重要的化学家有:

德 国

腓特烈·霍夫曼(Friedrich Hoffmann 1660—1742)
 卡斯巴尔·诺依曼(Caspar Neumann 1683—1737)
 约翰·提奥多·艾勒(Johann Theodor Eller 1689—1760)
 约翰·亨里希·包特(Johann Heinrich Pott 1692—1777)
 安德烈斯·西奇斯孟·马格拉夫(Andreas Sigismund Marggraf 1709—1782)

法 国

埃田·弗朗索瓦·日奥孚拉(Étienne François Geoffroy 1672—1731)
 威廉·荷姆堡(Wilhelm Homberg 1652—1715)^①
 彼埃尔·约瑟·马凯(Pierre Joseph Macquer 1718—1784)
 吉乐姆·佛朗斯瓦·卢埃(Guillaume François Rouelle 1703—1770)

① 荷姆堡生于巴达维亚,父母是德国人,但主要在法国进行研究。

英国和爱尔兰

约瑟夫·布莱克 (Joseph Black 1728—1799)

亨利·卡文迪许 (Henry Cavendish 1731—1810)

约瑟夫·普里斯特利 (Joseph Priestley 1733—1804)

理查德·刻尔万 (Richard Kirwan 1735—1812)

威廉·息金斯 (William Higgins 1763—1825)

瑞典

陶本·贝格曼 (Torbern Bergman 1735—1754)^①

约翰·高特里波·甘 (Johann Gottlieb Gahn 1745—1818)

卡尔·威廉·舍勒 (Karl Wilhelm Scheele 1742—1786)

150

燃素学说尽管有它把大量事实纳入一个体系中的优越性,但它延迟了化学的进步,妨碍许多优秀的研究者看到他们发现的事实的正确解释。

霍夫曼明显地区别开镁氧和石灰。艾勒测定盐的溶解度。包特是柏林瓷器工厂的化学师,清楚地描述过锌,并从瓷器制造的观点研究热对大量物质的作用。诺依曼的学生马格拉夫研究磷和磷酸氢铵钠,发现甜菜糖 (1747),区别开矾土和石灰 (1754) 以及钾碱和钠碱 (1757—1759, 已经被法国化学家杜哈美在 1736 年区分开)。马凯发现砷酸钾和砷酸钠 (1746—1748), 对染料进行过重要研究。他写过一本教科书和一本化学词典。皇家花园的讲授者卢埃曾经明白区别过中性盐、酸式盐和碱式盐 (1744), 在制备过的东西中, 例如, 有硫酸氢钾 (KHSO_4)。他证明硫化氢是可燃的。他的弟弟 H.M. 卢埃在 1773 年谈到过尿素。日奥孚拉发表亲和性表 (1718)。荷姆堡定量地研究酸和碱的化合 (1699—1702)。乌普萨拉的教授贝格曼发展矿物分析法: 使用吹管, 系统地应用试剂, 以及定量方法。他对亲和性的见解 (1775) 和他的“亲和性表”影响很大。

① 非 Bergmann (柏格曼)。

气体化学的发展

斯蒂芬·黑尔斯(1677—1761)在他著的《植物静力学》(1727)一书中,描述从大量物质产生的“空气”及其收集和测量,但他不能定性地区别不同的气体(氧、氢、氧化氮、二氧化碳、煤气等),这些他肯定制取过。约瑟夫·布莱克(1728—1799),格拉斯哥和爱丁堡的教授,通过细心的定量实验证明(1754):“弱性”碱、“弱性”镁氧、石灰石分别是苛性碱、烧镁氧、生石灰与一种特殊气体(他称为固定空气)的化合物。这种气体是二氧化碳,范·海尔孟已经知道这个气体,并称之为“野气”(见43页)。布莱克还发现潜热和比热容。早在1784年以前,他就采纳拉瓦锡的氧学说,放弃燃素假说。

亨利·卡文迪许(1731—1810),在物理和化学方面做过重要研究,认识到当量并加以命名(1766—1788);研究固定空气(CO_2)和可燃空气(H_2)的性质,他认为可燃空气就是燃素,并在水面也在水银面上收集气体(1766);测定大气的(几乎恒定的)组成(1781)和水的体积组成(1784)。他证明,在钾碱溶液上,用电火花通过氮(“燃素化空气”)与过量氧(“脱燃素空气”)所生成硝酸转变为硝石,用硫酐溶液吸收过量氧后,剩下一个小气泡(后来鉴定为氩)。卡文迪许在当时仍忠于燃素假说,虽然他承认他的结果也可以用拉瓦锡的氧学说来解释。

151

约瑟夫·普里斯特利(1733—1804),神学家和化学家,对气体操作法作了相当大的改进(1770),使用水银槽收集可溶于水的气体。他发现氨气(“碱质空气”)、氢氯酸气(“酸性空气”)、氧化氮(“亚硝空气”)、氧化亚氮(“减缩的亚硝空气”)、二氧化氮(“亚硝蒸气”)、氧(“脱燃素空气”)、氮(“燃素化空气”)——也被丹聂尔·卢瑟福在1772年发现——一氧化碳(1772—1799)及二氧化硫(“矾酸空气”)。他认识到,由于蜡烛的燃烧和动物的呼吸使空气污染,绿色植物可以使之恢复成好空气(1771),此时有氧产生,他还知道这时光是不可少的(1781)。他发现可燃空气(H_2)被加热的金属氧化物(烧渣)很快地吸收,并使之还原成金属,所以他(和刻尔万)把氢和燃素等同起来(1782—1783)。他注意到甚至气体是干的,也有水生成。普里斯特利和瓦尔泰尔(1781)注意到把可燃空气同普通空气或脱燃素空气一起爆炸,有水生成。

卡尔·威廉·舍勒(1742—1786),瑞典的药剂师,首先发现氧

(1772—1774,首次出版于1777);发现氯,并鉴定锰和钡的化合物(1774);同甘一起发现骨中的磷酸(1770),制出不纯的(1771)而后来相当纯的(1786)氢氟酸和氟化硅(1771);研究硫化氢并发现多硫化氢(1777)、砷酸及砷化三氢(1775);发现钼酸(1778)和钨酸(1781);区别辉钼矿和石墨(1779)。舍勒发现多种有机酸:酒石酸(1770)、草酸(1776,1784—1785)、乳酸(1780)、黏酸和焦黏酸(1780)、尿酸(1780)、氢氰酸(1782—1788)、柠檬酸(1784)、苹果酸(1785)、棓酸和焦棓酸(1786),又发现酪朊(1780)、乙醛(1782)和甘油(1783—1784)。舍勒持特别的理论见解:燃素+火空气(氧)=热。

152

近代化学基础

安都昂·罗朗·拉瓦锡(1743—1794)受过数学、物理、化学的良好教育,他的化学老师是卢埃。他特别注意定量方法和使用天平(追随布莱克),正式陈述“物质不灭定律”(1789)。他证明(1770)水不能(如以前设想那样)转变为土。他证明锡和铅焙烧时重量增加,相等重量的空气被吸收(1774),对于磷燃烧也发现同样的结果。他证明空气由氧(1778年时如此命名的)和氮组成,在燃烧时,氧被吸收;燃烧非金属(硫、磷、碳)生成酸,金属氧化后生成碱(“烧渣”)。1783年,他明确地提出“反燃素学说”代替“燃素学说”(失去燃素即是吸收氧,反之亦然)。关于水的组成的实验(1783—1784)是根据卡文迪许的实验,但他首次把结果解释清楚。他用氧中燃烧法分析有机物质;他与居东·德·莫尔渥(1737—1816)、A.F.德·孚尔克拉(1755—1809)和C.L.贝尔托莱(1748—1822)制定新化学命名法:《化学命名法》(1787)。拉瓦锡著的《初等化学概论》(1789)普及了新学说。

1785年以后,除了少数非常保守的化学家(普里斯特利、马凯、威克里布等)之外,燃素学说很快就销声匿迹了。

化合比例定律和原子学说

第一部分 定比例

普卢斯

化合物的定量分析或合成的个别的例子,最早可回溯到 17 世纪。昆刻尔(死于 1703 年)说每 12 份银对应 16 份氯(白银烧渣),这十分接近真实的量 15.9。贝格曼(死于 1784 年)做了大量金属盐的分析,旨在在定量分析中以不可溶的化合物的形式来决定金属等物质的量。所以,18 世纪的所有从事定量研究的化学家似乎都默认了化合物有确定的组成部分这个假定。

普卢斯^①进行一系列金属的矿物和人造化合物的组成的研究。约瑟夫·路易·普卢斯 (Joseph Louis Proust 1754—1826) 是法国化学家,他从 1789 年到 1808 年在马德里当教授(1808 年法国军队围攻马德里时,他的实验室遭到抢掠)。普卢斯证明:许多金属可生成不止一种氧化物(他在 1799 年发现氧化亚铜)和硫化物,每一种都有确定的组成部分。他也能清楚地区分氧化物和氢氧化物或水合氧化物。

普卢斯在 1797 年就确认定比例定律,并在 1799 年和 1806 年把这条定律陈述如下:

① *Ann. Chim.*, 1797, xxiii. 85; 1799, xxxii. 26; *J. de Physique*, 1801, liii. 89; 1802, liv. 89; 1802 lv. 324; 1804, lix. 260, 265, 321, 343, 350, 403; 1806 lxiii. 364, 421.

154

“我们必须承认:化合物生成时,有一只不可见的手掌握着天平。化合物就是造物主指定了固定比例的物质。简言之,造物主除非有天平在手称重并量度(*pondere et mensurâ*),否则就不能创造化合物这东西。”

普卢斯除了研究定比例以外,他还离析出结晶葡萄糖(1802)及甘露糖醇(1806),证明磷酸氢铵钠含有钠碱(1775),从腐败的乳酪中离析出亮氨酸(“氧化酪”)(1818)。

贝尔托莱

克劳德·路易·贝尔托莱(Claude Louis Berthollet 1748—1822),生于意大利(萨佛伊),父母是法国人,在土伦学医。1772年他做德·蒙太松

夫人(Mme. de Montesson)的医生,并在巴黎研究化学,这时拉瓦锡正在开始他的关于燃烧的伟大的研究工作。1794年他成为工艺学校的教授,但他当教师并不怎么成功,学生感觉他的讲课过于艰深, [正如居维叶(Cuvier)所说]他把学生错误地看成和他自己有相同的智力水平。

155



图 64 J. L. 普卢斯(1754—1826)

1798年,他随从拿破仑远征埃及。1799年,他在开罗由参加远征的一些成员建立的科学会上宣读了一篇关于质量作用定律的论文,这篇论文在1801年出版^①。1803年,他又把这篇论文的思想推广到

他的《化学静力学》(*Statique Chimique*,两卷)中去,他在这本书中对定比例定律表示异议。

156

贝尔托莱其他的化学研究工作包括:氨的组成的测定(1785),氯(氯盐酸)、过氯化物及氯酸盐(1785—1787)以及氯在漂白上的应用的研究;发现氢氯酸是不含氧的碳、氮、氢的化合物,发现氯化氯(1797);

① *Recherches sur les lois de l'affinité*, Paris, An IX.

发现硫化氢的酸性以及多硫化氢的研究(1796,多硫化氢是舍勒发现的)。贝尔托莱根据研究氢氰酸和硫化氢的结果得出结论:酸不一定像拉瓦锡所设想的那样(见 110 页)必须含有氧。

贝尔托莱和普卢斯的论战

贝尔托莱提出的反对定比例定律的主要证据和普卢斯的相应的答辩,可以总结如下:

1. 金属像铜、锡和铅,在空气中加热时可以连续地吸取氧气,金属与氧气之比一直可增加到一个固定限度,得到连续的一系列的氧化物,某些情形(如铅)中的颜色变化可以说明这点。

普卢斯证明:这些氧化物是两个或少数几个组成确定的氧化物的混合物。他把混合物及溶液(*mélanges*; *dissolutions*)和化合物(*combinations*)仔细地区别开。因此贝尔托莱所设想的一系列的锡的氧化物中,每一个都是两个组成确定的氧化物,即次氧化物(*suboxide*)(锡 80、氧 20)和原氧化物(*protoxide*)(锡 72, 氧 28)的混合物。对于硫化物也可发现类似的结果。

2. 不可溶的碱(例如氧化铜)溶在酸(例如硫酸)中所成的溶液加入强碱后生成碱式盐,碱式盐中含有酸的量随碱不断地加入而连续减少。

普卢斯认为他已证明所有这些都含有金属的氢氧化物,通过洗涤并不能从金属盐中完全除去。但是,现在我们知道,它们总是含有组成确定的碱式盐。

3. 水银溶解在硝酸中就失去氧,形成一系列组成连续变化的盐。

普卢斯证明这是两个组成确定的化合物就是硝酸亚汞和硝酸汞的混合物(早在 1775 年以前,舍勒就已经知道它们的存在)。

4. 溶液、金属的合金、汞齐和玻璃是比例不确定的化合物。

这类物质使普卢斯有点为难,但他不承认溶液是化合物,并且很



图 65 C.L. 贝尔托莱(1748—1822)

有见识地表示这可留待以后进一步研究。他说：

“使金属溶在硫磺中的力量和使一种硫化物溶在另一种硫化物中的力量一样不一样呢？固然这个问题提得很合理，我还是不能匆忙地回答这个问题，因为我怕在一个没有被科学事实充分照亮的地区迷了路；但是我希望通过下面的话可以理解我对这两种力量的区别：不管引起糖溶解于水的吸引力和使一定量的碳和氢溶在一定量的氧中而生成植物的糖的吸引力一样还是不一样^①，但是我们可以看得很清楚，这两种吸引力既然产生的结果是如此的不同，我们就不会把它们混淆起来。”

贝尔托莱不得不承认化学变化在许多情况下可生成有确定的组成部分的化合物，但他把这点看成是例外。他认为，这是由于外来的物理力干扰的结果。例如，量上有一定比例的元素可以产生一个化合物，它在所有可能产生的化合物中有最小的溶解度或有最大的密度（内聚力）或者最容易挥发（弹性力），所以这个化合物就优先地生成了。

1805 年左右，化学家似乎已经决定赞成普卢斯特和定比定律了。1807 年道尔顿的原子学说的出现（见 143 页）终于结束了这场论战，因为原子学说和不定比例根本不相容。遗憾的是在推翻贝尔托莱的不定比例定律的同时，化学家也没有去发展他的质量作用定律，虽然柏尔采留斯^② 强调过质量作用定律与原子学说并不矛盾。

第二部分 倍比例

倍比定律

虽然普卢斯和其他化学家都已认识到两个元素可用不止一种比

① 贝尔托莱认为全部亲和力都是改变了的万有引力。

② *Traité de Chimie*, Paris, 1831, vol. IV. 513f., 527f., 586f.: “Quoique les résultats des expériences de Berthollet aient paru d'abord si opposés à l'adoption du système général des proportions chimiques, nous trouvons maintenant qu'ils découlent, comme des conséquences nécessaires, des vues de la théorie corpusculaire。”（尽管贝尔托莱的实验结果乍看起来同化学比例的一般理论体系不相容，但现在我们发现它是粒子理论的观点必然的结论。）柏尔采留斯在这个问题以及许多其他问题上的见解要超过他的同时代人。

例彼此化合,但他们从来没有强调过与同一重量的某一元素相化合的另一元素的重量之间的比例关系。有些分析还并未准确到足以把整个的倍数关系揭示出来。1803 年左右,道尔顿首先从他的原子学说推出这个规律,并且用氮的氧化物以及用沼气和成油气做实验来证实,这事将在后面讲到(见 184 页)。道尔顿清楚地认识到:当两个元素化合生成一种以上的化合物时,与同一重量的另一元素化合的某一元素的重量之间成简单整数比,但他并没有把结果陈述成这样明显的形式。159

汤姆逊(Thomson)在 1808 年证明这个结论对化合物(酸和碱)来说也对,他注意到锶和钾各有两种草酸盐,并证明其中一种盐(现在称为正盐)“含有的碱基恰好为第二种盐(现在称为酸式盐)所含的碱基的两倍”。1808 年,渥拉斯顿(Wollaston)证明还存在第三种草酸钾,对于相同量的碱,这三种草酸盐中酸的比例为 1:2:4;他还证明,在两种碳酸盐中与相同量的钾碱(K_2O)化合的碳酸(H_2CO_3)的量之比为 1:2;对两种钾碱的硫酸盐中的硫酸(H_2SO_4)的量也有同样的比值。渥拉斯顿说:“我搞出来的研究看来是多余的,因为我观察到的全部事实都只不过是道尔顿先生更为一般的观察中的若干特例而已。”^①

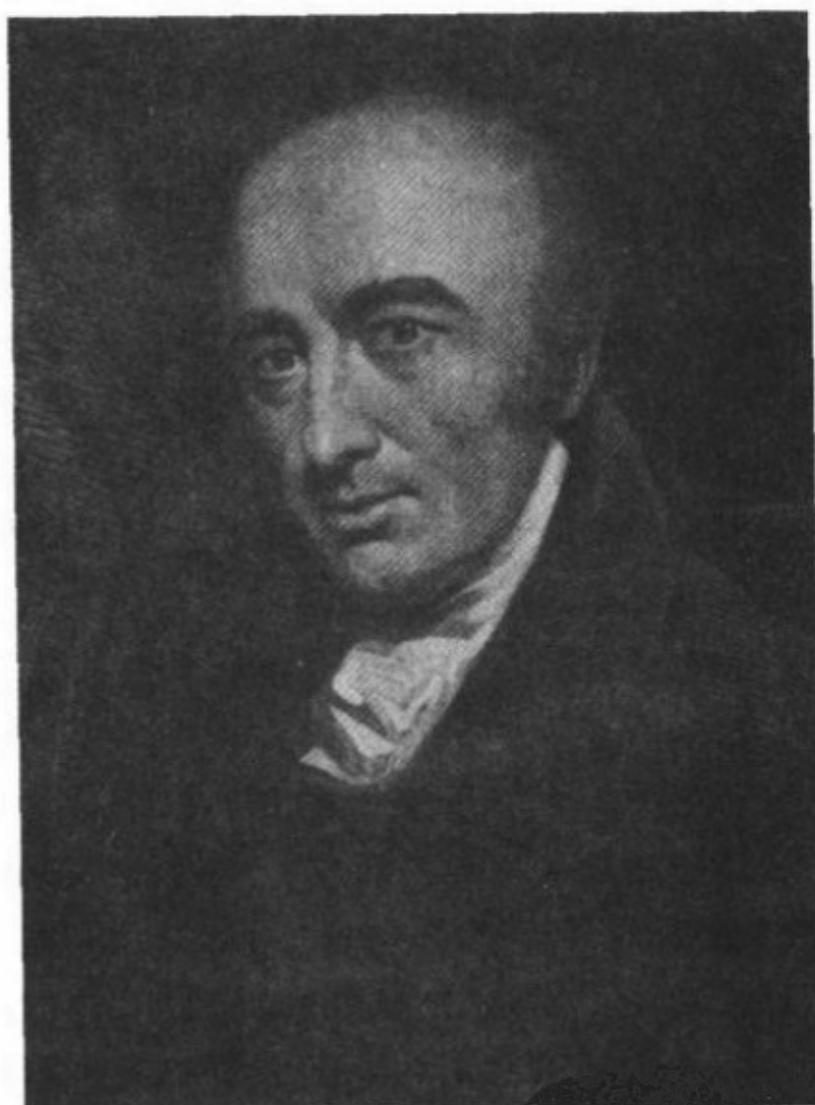


图 66 W.H. 渥拉斯顿(1766—1828)

^① 汤姆逊和渥拉斯顿的论文见 *Alembic Club Reprint* No.2: "Foundations of the Atomic Theory".

第三部分 互比例

当量

当量定律最初是从研究酸和碱的化合比例中推出来的。1699年，¹⁶⁰荷姆堡测定出中和同一重量酒石盐(salt of tartar K_2CO_3)所需的几种酸的重量，盐的重量是通过蒸发求得的，但他的结果并不准确。^①1766年，卡文迪许发现中和同一重量的某种酸，不同的碱就须用不同的重量，他把碱的这些重量称之为当量。1788年，他发现中和同一重量的钾碱所用的硫酸和硝酸的重量也可以和同一重量的大理石起反应，所以这两种酸的重量比对于这两种碱来说是一常数。卡文迪许在没有发表过的1777年的笔记中记载过配制当量的盐溶液和测定这些溶液的电导方法，这是用一个莱顿瓶使溶液放电得到相同的电震的溶液的长度而比较出来的。

温采尔

由于柏尔采留斯^②的过失，把发现一般的当量定律的功劳一直归诸卡尔·腓特烈·温采尔(Carl Friedrich Wenzel 1740—1793)。温采尔在1777年出版了他的《物体亲和性的理论》(*Lehre von der Verwandtschaft der Körper*)。考察一下这本内容庞杂、文笔晦涩的书，就可看出该书并不支持柏尔采留斯的说法。事实上温采尔不相信一对盐在复分解时会交换它们的组分到没有组分处于未化合状态的地步，他的见解刚好相反。他发现^③，如果 $\frac{1}{2}$ 盎司氯化银(角银)和硫化汞(辰砂)发生反应产

① *Scientific Papers of Cavendish*, Cambridge 1921, vol. i., 27.

② *Théorie des proportions chimiques*, Paris, 1819.2; 在第16页上，他把发现归功于李希特尔是正确的，*Thomson History of Chemistry*, vol. ii., 279f. 给出的例子作为当量定律的解释，并不是根据温采尔，汤姆逊的陈述常被现代作者重复。1840年盖斯已纠正这个错误。

③ *Lehre von der Verwandtschaft*. 453.

生硫化银和升汞,把个别盐加以分析就会发现“角银的酸和从 $202 \frac{1}{2}$ 哩辰砂中的水银化合成升汞;另一方面,银却只与含在 $125 \frac{1}{2}$ 哩的辰砂中的硫化合”。温采尔在其他例子里,特别谈到由复分解产生的未化合的剩余物,并提出剩余物可由加入其他物质而用掉,例如,放出的酸可以被中和。

1783 年,贝格曼为了测定各种金属中的燃素的量,求出各种金属从盐溶液中沉淀出其他金属所需的重量。例如,沉淀 100 份银须用 234 份铅和 31 份铜。这些重量实际上是当量,虽然贝格曼没有认识到这点。

刻尔万在 1783 年测定出饱和三种无机酸各 100 份所需各种金属和各种碱的量,并把所得结果列成表,实际上这表就是当量表,虽然刻尔万并没有得出这个普遍结论。161

李希特尔

1780 年到 1790 年间,化学家们积累了大量材料,这就会使有心人把它概括成现在所谓的互比定律或当量定律。这种概括是杰瑞美·本杰明·李希特尔 (Jeremias Benjamin Richter)^① 作出来的。李希特尔在 1762 年出生于西里西亚,曾在哥尼斯堡从康德 (Kant) 学习,1789 年毕业,学位论文为《数学在化学上的应用》。李希特尔先在布列斯劳当化验师,从 1798 年起任柏林的瓷器工厂的副化学师,1807 年死在柏林。在他短促的一生中,李希特尔没有得到任何鼓励,在他死后,他的发现又多半归功于别人。他的头脑中整个贯穿着“化学是应用数学的一个分支”这一思想,积极致力于检出造物主根本没提供的化合比例之间的规律性。162

1791 年,李希特尔发现把醋酸钙和酒石酸钾的溶液混在一起,酒石酸钙就会沉淀出来,醋酸钾留在溶液中,混合物仍然保持中性,他于是说,“从经验可以发现,只要用于分解的化合物是中性的,这个定律对于所有的由双亲和力所引起的分解均成立”。^②这个“中和定律”曾被

^① Partington, *Annals of Science*, 1951, vii. 173. 1953, ix. 289.

^② Ueber die neuern Gegenstände der Chymie, Breslau and Hirschberg, 1791, i. 74.



图 67 J.B. 李希特尔

错误地归功于温采尔。它是被居东·德·莫尔渥(1787)^①发现的,他证明:刻尔万所做的盐的分析与此定律不相容。李希特尔由此得出结论:如果“两个中性化合物的组分是(A-a)、(B-b)、b,则由复分解所产生的新的中性化合物的质量比是(A-a):b 和(B-b):a”。他在《化学计量学初步》(*Rudiments of Stoichiometry, 1792—1794*)^②一书中,把这个结果推广成为这样的命题:“元素彼此之间必有固定的质量比”,他还求出大量的化合比和分解比。他有时把

这些数据收集在表中,对于每个酸,列出各种碱的化合比例,如此等等。

1795 年^③,李希特尔说:“假设 P 是某一个待定要素(determining element)的质量,其已定要素(elements determined)的质量是 a、b、c、d、e 等,Q 是另一待定要素的质量,其已定要素的质量是 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 等,使得 a 和 α 、b 和 β 、c 和 γ 、d 和 δ 、e 和 ϵ 代表同一要素;又假设中性的物质 P+a 和 Q+ β 、P+a 和 Q+ γ 、P+c 和 Q+a、P+a 和 Q+ γ 等等被一对亲和力分解,使所得产物是中性的,则质量 a、b、c、d、e 等彼此之间的质量比值和质量 α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ 等的比值对应相等,反之亦然。”这是互比定律最一般的叙述。

163

费歇尔的当量表

恩斯特·哥特弗里特·费歇尔(Ernst Gottried Fischer 1754—1831),

① *Encyclopédie méthodique, Chymie*, 1787, i. 582, 595; *Annales de Chimie*, 1798, xxv. 292.

② *Anfängsgründe der Stöchiometrie*, 3 vols., Breslau and Hirschberg, 1792—1794. 他把 Stoichiometry(化学计量学)这名词定义为“测量化学元素的技术”,即其化合比以质量表示。

③ *Ueber die neuern Gegenstände der Chymie*, 1795, iv. 67.

1802 年在贝尔托莱的《亲和力规律之研究》(*Recherches sur les lois de l'affinité*)的德文译本^①中,把李希特尔的见解加以清楚地总结(费歇尔说,甚至在德国,他的见解实际上也默默无闻),并且把李希特尔的许多数值表归并成为单一的一张表,即相对于 1 000 份硫酸的酸和碱的当量表。下面摘抄了表的一部分。费歇尔说,“这张表的意义如下。从两列中的某一列取一物质,例如说第一列中的钾碱,相应的数是 1 605,则另外一列的数就分别表示为了中和 1 605 份钾碱所需每个酸的量……如果从第二列取一物质,第一列的数就表示中和此物质所需第一列每一物质的量”。

碱	酸
矾土	525
镁氧	615
氨	672
石灰	793
钠碱	859
氧化锶	1 329
钾碱	1 605
氧化钡	2 222
	氟酸
	427
	碳酸
	577
	盐酸
	712
	草酸
	755
	磷酸
	979
	硫酸
	1 000
	硝酸
	1 405
	醋酸
	1 480

费歇尔的表及其一部分注解,在 1803 年贝尔托莱的《化学静力学》^②中,译成法文录出而为众所周知。1803 年李希特尔本人也发表有 18 个酸和 30 个碱的类似的一张表。

第四部分 原子学说

164

原子学说的起源

原子学说可溯源到古希腊哲学家。1661 年,波意耳^③说起“古代哲

① Claude Louis Berthollet über die Gesetze der Verwandtschaft, Berlin, 1802. 229.

② Statique Chimique, Paris, An XI, 1803, vol. i., 134.

③ Sceptical Chymists, 1661. 23.

学家的那些理论,现在又在大声喝彩中复兴了,仿佛是现代哲学家发现的”。虽然,斯特拉波^①提到一个腓尼基人墨柯(Mochos)“活在特洛伊战争之前的西顿人”,是古代的“原子观念”的创始者,但关于他的事,什么也不知道,所以通常一致认为关于原子的思考始自古希腊人。^②

(斯麦尔纳附近的)克拉左曼纳的阿那克萨哥拉(Anaxagoras 公元前 498—428)教导说:物体是无限可分的并保持其特性,金子由金子的小“种子”构成,肉由小肉块构成,但心并不是由小的心构成,而是由小肉块构成的心的肌肉构成的。引用这些话的亚里士多德把“种子”称为 homoiomeres,这还不是原子,而是趋向原子的一个阶段。

由科洛封的色诺芬尼(Xenophanes 公元前 570—480)首创的埃利亚学派的首领是埃利亚的芝诺(Zeno 生于公元前 489 年),他教导说:物质是连续的,因为宇宙充满了物质,所以没有运动。他发明了许多巧妙的悖论,例如“阿基里和乌龟”,证明事物实际不动,只是我们认为它在动。

亚里士多德说留基伯是原子学说的真正的创始者。他的所有著作都已散失。亚里士多德说他同埃利亚学派有过像下面这样的辩论:

埃利亚学派:没有虚空,就没有运动;因为没有虚空,所以没有运动。

留基伯:没有虚空,就没有运动;因为有运动,所以有虚空。

亚里士多德说:“留基伯认为他的理论和感觉是协调的,‘因为’他说:严格说来,实在就是绝对的‘充实’(plenum),但‘充实’并非一个(不可分的整体)。恰恰相反,它们有无限多个,因为太小,所以看不见。这种无限的多在虚空中运动(因为虚空是存在的);它们的联合,造成事物的产生,它们的分离,造成事物的灭亡。”

阿布德拉的德谟克利特(公元前 460—370 年)继承了原子学说并加以发展。他是一位古代最有名的最敏锐的思想家,不幸,他的著作除了一些残篇以外均已散失。亚里士多德说,他教导说,原子是硬的,有外形和大小,或许有重量(这点有争论),原子由于很小看不见。它们没有颜色、气味和味道,因为这些仅仅是第二性的或主观的性质,原子在真空中自发地不停地运动,它们由于“必然性”*ἀνάγκη*,不是 *τύχη*,命运)而聚在一起,通过一种“钩眼”(hook-and-eye)机构,而不是通过

① *Geography*, XVI ii. 2. 756.

② J. Burnet. *Early Greek Philosophy*, 3 edit., 1920; Ida Freund. *The Study of Chemical Composition*, Cambridge, 1904 226f., Partington. *Annals of Science*, 1939, iv. 245.

吸收力形成聚集体。原子的运动好像太阳光照在房内静止空气中, 我们见到光线中尘粒的运动一样。

伊壁鸠鲁(公元前 341—270 年)承认原子学说并肯定地认为原子有重量。诸原子通过真空垂直地落下, 在不确定时间和不确定的地点发生“偏斜”“从而彼此发生碰撞。这种为伊壁鸠鲁的论敌大加嘲笑的“偏斜”, 有点像现代的测不准理论, 德谟克利特的“必然性”也并非不像气体动力论中的统计观念。公元前 57 年左右, 卢克莱修(Lucretius)在他的长诗《物性论》(*De Rerum Natura*)^①中, 运用了原子学说, 写得非常动人。

卢克莱修把原子称为“种子”, 他写道(据 Thos. Creech 的英译本, 1714):^②

因此必定有某些物体, 它们能够
把虚空的和充实的东西分别开来;
这些物体既不能从外面用打击来破坏,
也不能由侵入从内部来撕碎,
也不能由世界上任何袭击来颠覆——
因为任何东西如果不包含虚空,
似乎就不能被粉碎破坏或切成两块,
也不会吸人湿气和那袭人的寒冷,
或刺痛的火焰, 这三者的破坏;
但是一件东西里面越多虚实,
就越会在这三者的袭击之下完全动摇。
所以, 如果像我们已经指出的那样,
原初物体^③是坚实而没有虚空的,
那么它们就必定是永恒的。

166

普鲁萨的阿斯克莱皮雅德(Asklepiades)在公元前 100 年左右, 引进原子的小集团(onkoi)的概念, 这和我们所谓的分子相对应。

① 有中译本:《物性论》, 方书春译, 商务印书馆版。——译注

② 译文据《物性论》, 商务印书馆 1959 年新一版, 第 28—29 页, 译文与本书英译文稍有出入。——译注

③ 即种子。——译注

原子学说的复兴

伽桑第(Gassendi 1592—1655)的著作重新引起人们对原子论的极大兴趣,整个的 17 世纪中,原子学说简直是家喻户晓的。波意耳和莱梅里都曾广泛地引用它。^①波意耳说:^②“宇宙中由普遍物质组成的混合物体的最初产物实际上是可以分成大小不同且形状千变万化的微小粒子,这种想法并不荒谬。”

牛顿是一个彻底的原子论者。他也假定^③“粒子通过某种力量彼此吸引,当粒子直接接触时,这力特别强;粒子间有小的距离时,这力可使粒子间进行化学反应;距离再大时,这力就显不出什么作用了”。牛顿假定组成气体的粒子彼此以与距离平方成反比的力互相排斥,由此推导出波意耳定律。^④笛卡儿认为:因为粒子多次碰撞,一些粒子遭到磨损,变成为与其他粒子不同的“老朽粒子”,牛顿不相信这种想法。^⑤

息 金 斯

1789 年,威廉·息金斯(William Higgins)出版《燃素学说及反燃素学说的比较研究》(*A Comparative View of the phlogistic and Antiphlogistic Theories*),他表示支持反燃素学说,并提出一些关于“粒子”的化合的一些有趣的想法^⑥。这些想法(一部分根据布莱昂·息金斯的 1775—1786 年间的早期著作)的确预示了倍比定律和价键,但不能认为它预示了道尔顿的原子学说,因为道尔顿完成自己的学说以前根本就不知道息金斯的任何著作。

息金斯用图来讨论氧和氮的化合物(图 68)。

167

假设氧的基本粒子和氮的基本粒子之间的力是 6,假定这个力被两个粒子均分。如果两个氧粒子和一个氮粒子化合,氮原子的力 3 就

① J. C. Gregory. *A Short History of Atomism*, London, 1931.

② *Sceptical Chymist*, 1661.37.

③ *Opticks*, 1730, Query 31.364.

④ *Principia*, book 2, prop. 23, theorem 18; London, 1687.301.

⑤ *Opticks*, 1730.376.

⑥ Partington. *Annals of Science*, 1939, iv. 245; *Nature*, 1955, clxxvi. 8.

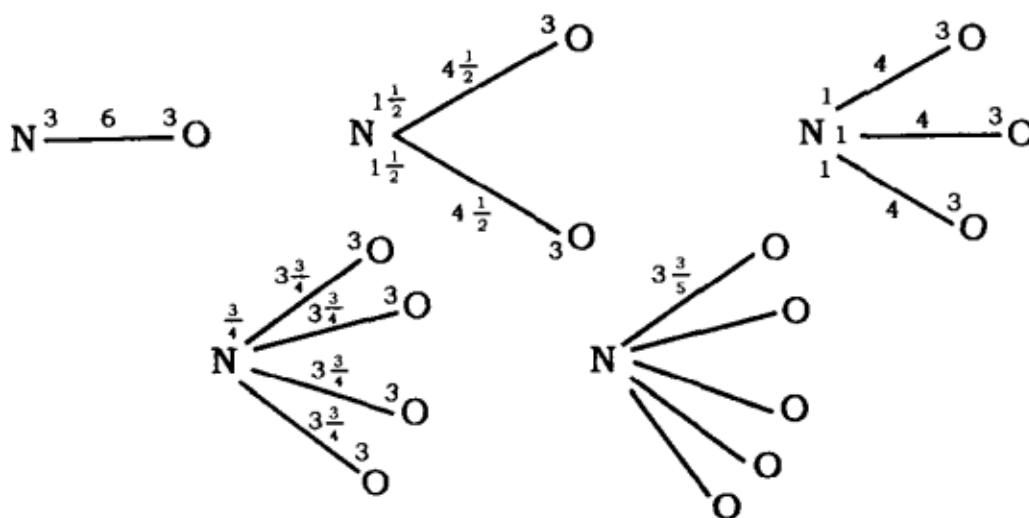


图 68 粒子的化合,据息金斯(1789)。

分成为两个 $1\frac{1}{2}$ ，所以每一个氧粒子与氮粒子结合的力现在只有 $4\frac{1}{2}$ 了。如果一个氮粒子和三个、四个乃至五个氧粒子结合，那么每一个氧粒子和氮粒子的结合力就变成 4 、 $3\frac{3}{4}$ 和 $3\frac{3}{5}$ 了。进一步加入氧粒子产生的结合力就太小了，以致不能保持它们的结合，所以超过 $N + 50$ 的化合物不存在。

息金斯并没有打算求出粒子的相对重量，至于他认为它们重量相同还是不同那就不清楚了。

道尔顿

一直到约翰·道尔顿(John Dalton)赋予化学元素的原子以固定的且各不相同的重量之后，原子学说对化学才是富有成效的。

约翰·道尔顿(1766—1844)^①生在坎伯兰的科克冒斯附近的一个乡村伊格尔费德，他父亲是织工，母亲出身于自由民家庭，有刚毅的性格，双亲都是教友派教徒，约翰·道尔顿一生都属于教友派教会。1776年，他为富有的教友派教徒埃利呼·罗宾逊(Elihu Robinson)服役，罗宾逊有科学方面的造诣，教道尔顿数学。1778年，他在一所乡村学校里，开始教各种年纪的学生。学校停办后，他下地干活。1781年，他同他哥哥一起在肯达耳一所学校中教书，他在此处结识了盲人哲学家约

① Roscoe. John Dalton, 1895; Partington. Scientia, 1955, xc. 221.

翰·果夫(John Gough),果夫鼓励他研究语言和数学,并且通过果夫的推荐,道尔顿在1793年被任命为曼彻斯特的新学院的数学和自然哲学教授。他在这城中度过了他的余生。1799年,他辞去新学院职务,以后靠给私人上课养活自己,同时继续他的研究工作。1895年,罗斯科(Roscoe)和哈尔顿(Harden)从曼彻斯特文学哲学会的档案中找到了他的笔记本,从他的笔记本中,可以探索原子学说的来源和发展的经过:它是受牛顿的影响引起的。¹⁶⁹



图 69 约翰·道尔顿(1766—1844)

道尔顿并不是才华横溢的人,他把自己的成就谦虚地归结为“不屈不挠”。他有伟大的独立精神,这使他能把自己的卓越的心智用在看来几乎是微不足道的问题上,但这正促使他进行关于原子学说的伟大概括,现在原子学说已经成为物理和化学的所有部门的主要原理了。

道尔顿的原子学说,正如洛塔尔·迈耶尔(Lothar Meyer)所说,是那么简单,以致“一眼看去,并不显眼”。原子学说断言:

(1) 化学元素由非常微小的、不可再分的物质粒子——原子组成,原子在所有化学变化中均保持自己的独特性质。

(2) 同一元素的所有的原子,各方面性质,特别是重量,都完全相同。不同的元素的原子重量不同。原子的重量是每一个元素的特征性质。

(3) 有简单数值比的元素的原子相结合时,就发生化合。例如1原子A+1原子B;1原子A+2原子B;2原子A+1原子B;2原子A+3原子B等等,都是简单的数值比。

这些命题全都包括在他的笔记本中1803年9月6日(他的生日)所记的一段里;只有亚硝酐(N_2O_3)给出2:3之比是记在1803年10月所记的一段里。9月,道尔顿根据其他化学家所做的化合物的分析非

常不准确)的结果,计算出氧、氮、硫、碳的相对原子质量,并用圆形符号来表示这些元素的原子及其化合物的一些粒子(见 148 页)。他把最轻的元素——氢的相对原子质量取为基本单位。

这些假设可以解释定比、倍比和当量比例诸定律。但道尔顿的学说不能从化合比例决定原子的相对重量,除非化合物的粒子数已知,这个问题长期以来成为理论上争论的焦点。道尔顿企图通过下面的一般规则来解决这问题:

(1)如果两元素只知道有一种化合物,就假定它是二元化合物(1 原子 A + 1 原子 B),除非有某些理由表明不是这样。

(2)如果有两种化合物存在,就假定它们是二元化合物(A + B)和三元化合物(A + 2 B 或 2 A + B)。

(3)如果观察到有三种化合物,就假定一个是二元化合物,另外两个是三元化合物。

(4)如观察到有四种化合物,就假定一个是二元化合物,另外两个是三元化合物,一个是四元化合物(3A + B 或 A + 3B)。^①

这样一来,水是 HO,氨是 NH。道尔顿(和牛顿一样)认为同种元素的原子彼此相斥,所以把二元化合物看成是最稳定的。

道尔顿原子学说的由来

W.C. 亨利^②和乔治·威尔逊(Geo. Wilson)^③把道尔顿的论文的发表顺序加以仔细研究以后得到结论(现在认为实际上的确如此):道尔顿是在思考气体的物理性质的基础上,先得到他的原子学说,然后再做倍比的实验去证实它,而不是反过来(这是托马斯·汤姆逊的权威性长期以来使人这样相信的)(见下文)。罗斯科和海尔顿^④以及 A.N. 梅德隆(Meldrum)^⑤对手稿材料的研究得出原子学说的由来有如下述。

① *Alembic Club Reprints* No. 2: "Foundations of the Atomic Theory".

② *Life of Dalton*, 1854, 222, 230: "现在我甚至倾向于揣想建立原子假说可能在先,发现倍比定律可能是后果,而不是倒过来。"

③ *Religic Chemici*, Cambridge, 1862, 331f.

④ *A New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory*, 1896, 一基本的。

⑤ *Chemical News*, 1910, Vol. 102, 1; *Mem. Manchester Lit. and Phil. Soc.*, 1910, vol. 55, nos. 3 to 6.

1802 年,道尔顿在曼彻斯特哲学会宣读论文:《组成大气的几种气体或弹性流体的比例的实验探究》(*Experimental Enquiry into the Proportions of the Several Gases or Elastic Fluids constituting the Atmosphere*),该文首次出版于 1805 年。出版的论文中描述一些实验:用窄管(9 英寸 \times $\frac{3}{10}$ 英寸)及宽瓶在水面上混合氧化氮(“亚硝空气”)和空气。在管中,100 份^①空气和 36 份亚硝气混合,剩下 80 份氮;在瓶中,100 份空气和 72 份亚硝气混合,剩下 80 份氮。所以道尔顿推断出:“氧元素^②可以同一定分量或为其二倍的亚硝气化合,而不能同两值之间的分量的亚硝气化合。”^③ 在 1803 年 10 月 10 日到 11 月 13 日这段时期中道尔顿的笔记本中记述过这个实验,在论文宣读以后,把它加到论文中去。

171 1803 年 10 月 21 日,道尔顿在曼彻斯特哲学会宣读论文:《论水对气体的吸收》(*On the Absorption of Gases by Water*),也是在 1805 年出版的。其中他发表第一个相对原子质量表。他在论文中援引曼彻斯特的威廉·亨利(William Henry)的发现:气体被液体吸收的量与压力成正比(亨利定律)^④,并根据他的分压定律^⑤把这定律推广到应用于气体混合物,然后道尔顿说:“我差点相信,事情依赖于几种气体的基本粒子的重量和数目;粒子最轻和最简单的气体被吸收得最少,其他的气体随着它们的重量和复杂性的增加,被吸收得就更多一些。”

172 在脚注中,道尔顿说:“后来的实验使这个猜想更加没有把握。”接着又在正文中说:“物体的基本粒子的相对重量的探究,如我所知,还是一个完全新的题目,近来我曾进行这种探究并取得显著的成就。本文还不能把这原理包括进来,但是我将补充一些结果,这些结果看来已被我的实验所证实。”刚好填满下一页的是“气体和其他物体的基本

① 份(疑为 measure)在此处指体积或尺寸。——译注

② 氧和热素,见 110 页。

③ 这个结果由于这样的事实:(在宽瓶中)一半氧化氮迅速地氧化成 NO_2 ,并发生如下的吸收: $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$, 而另一半氧化氮的氧化是由于三分子反应: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, 这反应很慢(在窄管中同水接触有限),发生吸收: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ 。笔记本中的这段比 9 月 6 日的相对原子质量表要迟,但这种不确定的实验在 1803 年 3—4 月间就有记录,1803 年 8 月 4 日道尔顿说:“氧与氮结合,有时是 1.7 比 1, 有时是 3.4 比 1。”这是倍比定律的一个实例。

④ *Phil. Trans.*, 1803, 41, 274.

⑤ *Mem. Manchester Lit. and Phil. Soc.*, 1802, v, pt. II, 535.

粒子的相对重量表”，其中包括：

氢	1
氮	4.2
碳	4.3
氨	5.2
氧	5.5
水	6.5
亚硝气	9.3(9.7)
气态氧化碳	9.8
氧化亚氮	13.7(13.9)
硫	14.4
硝酸	15.2
硫化氢	15.4
碳酸	15.3
硫的酸	19.9
硫酸	25.4
死水的矿坑气	6.3
成油气	5.3

带有符号(见 148 页)的相对原子质量表也出现在 1803 年秋天道尔顿的笔记本中, 罗斯科和海尔顿认为亚硝气的实验(见上文)是在建立理论之后做的。矿坑气(沼气)和成油气的数值是在 1804 年加上的——这结果出现在 1804 年道尔顿的笔记本中。是年 8 月托玛斯·汤姆逊到曼彻斯特拜访道尔顿, 听到道尔顿叙述原子学说。^①汤姆逊说道尔顿告诉他, “原子学说是他在研究矿坑气和成油气那时期想到的, 那时还没有完全了解, 原子学说的体系是道尔顿先生本人首先充分发展起来”。道尔顿发现, “如果我们把这两种气体中的碳量算作一样, 则矿坑气所含的氢恰为成油气所含氢的两倍”。

这是关于道尔顿的原子学说的由来的通常叙述, 显然是不正确的, 因为相对原子质量表在 1803 年就已写出, 而有关的实验却是在 1804 做的。

汤姆逊热情地接纳道尔顿的原子学说, 并于 1807 年在他的著作

^① Thomson. *History of Chemistry*, ii. 289; 见 Partington. *Annals of Science*, 1949, vi. 115.

174

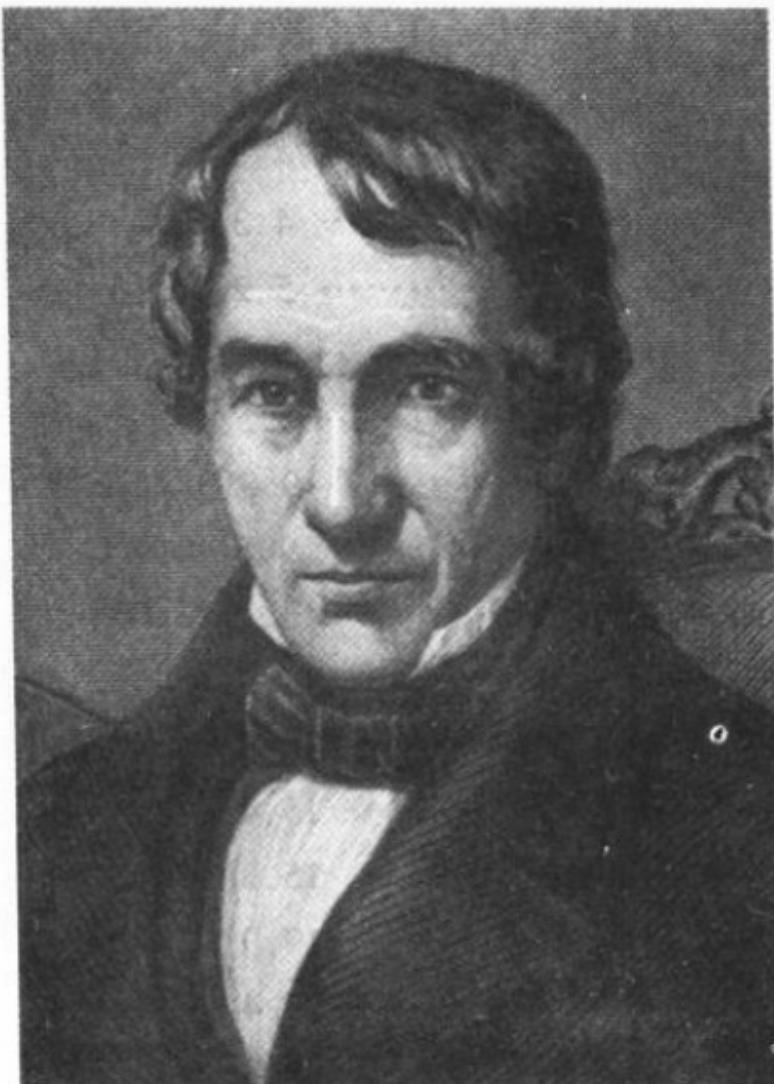


图 70 T. 汤姆逊(1773—1852)

说(见 145 页)时说它可以解释李希特尔的当量定律,道尔顿也许从他那儿听到李希特尔的。

1810 年,道尔顿在皇家研究院某次讲演中,把他的学说的来源归诸企图解释他的分压定律(1801—1802)。气体彼此扩散,一种气体不压挤另一种气体是因为粒子大小不一样,他后来可能想到它们的重量也不一样。氧化氮和关于气体溶解度的实验对他的思想可能也有影响。他在 1803 年 9 月写下的命题怎么样得到的,确实情形就不得而知了。

175

化学名称、化学符号和化学式

学习任何一门科学,初学者都感到学习这门科学的专门术语(往

《化学体系》(*System of Chemistry*)^① 第三版中,第一次公开地论述原子学说。

道尔顿的《化学哲学的新体系》(*New System of Chemical Philosophy*)的第一卷第一部分是在 1808 年出版的。

W. C. 亨利在他著的《道尔顿传》(*Life of Dalton*)^② 中说,道尔顿告诉他的父亲(威廉·亨利)和他说,原子学说是为解释李希特尔的表而推出的。但是,1807 年以前,道尔顿的笔记本中从未提过李希特尔。道尔顿可能从贝尔托莱的书《化学静力学》(见 137 页)中见过这张表,但据汤姆逊于 1807 年叙述道尔顿的学

① Edinburgh, 1807, iii. 425, 及以后各节。

② 1854, 84.

往还有专门符号)是一件困难的事。这自然适用于化学。现在化学物质命名的系统比起 19 世纪初以前的远为简单好记,这个事实使学生得到些安慰。19 世纪初正是 1787 年拉瓦锡等引入化学命名法(物质的命名)新系统(见 114 页)不久之后,1813 年柏尔采留斯引入记号(用符号表示名称)的新系统的时候(见 165 页)。

③ 醋	Ⓐ 金
○ 酵素	Ⓑ 银
Ⓐ Botarion (? 烧瓶)	h 铅 h 铅矿
或 —— 蒸气	☿ 锡 (后来表示水银)
× 坩埚	♀ 铜
Ⓐ 石膏	♂ 铁
× 汁液	♃ 硫磺
↑ 石	♄ 镍铜
× 盐	♅ 镍铅
Y 砷	VVV 水

图 71 希腊手稿中的化学符号

为了弄清楚这点,让我们首先注意图 71 的符号表,它取自第 19 页提到的古代希腊化学手稿。我们注意到,有些符号仅仅是该物质的希腊名称的缩写(例如,醋 $\ddot{\alpha}\zeta\sigma\sigma$ 、坩埚 $\chi\delta\alpha\sigma\sigma$ 、汁液 $\chi\nu\mu\delta\sigma$ 、盐 $\ddot{\chi}\lambda\sigma$ 、砷 $\alpha\rho\sigma\epsilon\eta\kappa\sigma\sigma$);另外,金属的符号是行星的符号:太阳 = 金;月亮 = 银;土星 = 铅;火星 = 铁;金星 = 铜(见 19 页)。炼金家也常用行星的名称和符号,在他们的书中,必须把 sol(太阳)理解成黄金,等等。我们仍用 mercury 指金属(水银)[从行星(水星)得来],把硝酸银称为 lunar caustic。其他的符号,有的来源很明显,另一些不明显。

176

图 72 的第二张表,是从 1609 年的教科书中复制来的,同上表差不多。显然有一些符号是第一个表中符号的改进(例如砷),但也有一些新符号,例如锑、酒精、硼砂和肥皂(符号的形状是一片“菱形”),升汞的符号是由“水银”和“蒸气”的符号拼起来的。

⊕	锑	⊗	水银
○—○	砷	※	硇砂
×	醋	⊕—○	升汞
▽	酒精	○	硝石
⊜	硼砂	○—□	钾碱
ヰ	石灰	○○	矾油
○○	雄黄	△	火
◇	肥皂	▽	水

图 72 炼金家的符号 [据奥斯伐·克洛尔 (Oswald Croll)著的《化学基础》(Basilica Chymica, 1609)]

从左方顺次如	
○	氢
○—○	氮
●	碳
○	氧
⊕	硫
○○	磷
○○○	矾土
○○○○	钠碱
○○○○○	钾碱
○○○○○○	铜
○○○○○○○	铅
○○○○○○○○	水
○○○○○○○○○	氨
○○○○○○○○○○	成油气
○○○○○○○○○○○	二氧化硫
○○○○○○○○○○○○	碳酸
○○○○○○○○○○○○○	硫酸
○○○○○○○○○○○○○○	钾碱明矾

图 73 道尔顿的符号和式 (据他著的《化学哲学的新体系》卷一, 第一部分, 1808; 卷二, 1810)

从前的化学名称纯粹是从经验来的, 一个名称往往对于内行是一个意思, 对一般人完全是另外的意思。随着制备方法的不同, 同一种物质有一大堆名称。并且往往根据偶然的相似来命名。例如锑奶油同普通奶油分在一类, 矜油(硫酸)同橄榄油分在一类。像硫酐(不纯的硫化钾)和酒石乳油(酒石酸氢钾)也是这么叫出来的。盐常常依照其发现者或发现的地方来命名 [格劳伯盐、埃普宋盐 (Epsom salt)]。^①

道尔顿引入的符号, 正如我们在图 73 中看到的一些(复制的)样品那样, 并不比老的好多少, 因为它们很难记住。但是, 它有一个主要

① 即泻盐, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 。——译注

的优点,就是(除了每个符号表示一个原子以外)化合物的化学式是由其元素的符号组成,从而能表示分子中存在有多少原子。

柏尔采留斯的符号系统非常简单,我们将在以后加以阐述(见165页)。

总结和补充

克劳德·路易·贝尔托莱(1748—1822),巴黎的教授,随从拿破仑远征埃及(1798)。他是接受拉瓦锡理论(1785)的第一个法国化学家(1784年以前布莱克已开始教授拉瓦锡的理论),研究氨(1785)、氢氰酸(1787)和硫化氢(1796)的组成,并认出后两者是无氧酸。他企图证明(1785)氯是氧盐酸,他发现次氯酸盐(1785)及氯酸盐(1787)。贝尔托莱阐明“质量”在化学变化中所起的作用(1799—1803),修正“有择亲和势”的旧理论(梅猷,1674;日奥孚拉1718;柏格曼,1775),这引导他得出(1803)“不定比例”化合理论并引起他同约瑟·路易·普卢斯(1754—1826)的争论。普卢斯证明:许多金属生成两个或多个组成确定的氧化物和定组成的碱式盐(碱式碳酸铜等)的存在,普卢斯还离析出葡萄糖(1802)、甘露糖醇(1806)及亮氨酸(1818;即“氧化酪”)。

安都昂·弗朗索瓦·德·孚尔克拉(1755—1809)继马凯任植物园的教授,后来任其他官职。他的研究工作,大部分在动物化学方面,大都是同渥克林合作的。孚尔克拉是卓越的讲课教师和著作家,在普及拉瓦锡的反燃素学说方面做了许多工作,他把这理论称为“la théorie des chimistes français”(法国化学家的理论)。但拉瓦锡说“elle est la mienne”[“她(理论)是我的”]。

路易·尼古拉·渥克林(1763—1829),巴黎的教授,发现铬的化合物(1797)及铬(1798),氧化铍(“铬”)及铍的化合物(1798),离析出一些天然有机化合物:果胶(1790)、尿囊素(1800)、天门冬酰胺(1805)和瑞香素(1817)。

让·安都昂·夏比塔(Jean Antoine Chaptal 1756—1832),他主要研究技术问题,1790年提出“氮”的名称。

马丁·亨利希·克拉普洛特(Martin Heinrich Klaproth),柏林大学第一任化学教授,在矿物分析方面做出极大改进,重发现锶的化合物

[1793, 独立于克劳福德 (Crawford), 见 Partington. *Annals of Science*, 1942, v, 157; 1951, vii, 95], 发现氧化锆 (1789), 钽化合物 [1795, 独立于格里高 (Gregor 1789)]、碲 (1798)、铬 (1798, 独立于渥克林)、铀 (1789)、氧化锌 (1803, 独立于柏尔采留斯) 和蜜蜡石中的蜜石酸 (1799)。

卡尔·腓特烈·温采尔 (1740—1793) 做关于盐的组成和金属在酸中溶解速度的实验。他的陈述 (1777): 金属在酸中溶解的速度和酸的浓度成正比, 这是对质量作用的早期认识。

杰瑞美·本杰明·李希特尔 (1762—1807) 提出“化学计量学”这名称来称呼物质的化合比例的学说; 他定义并且定出各种物质 (包括酸、碱和金属) 的当量, 特别是用复分解方法 (1792 年起)。他的表达方式不好, 使他的结果显得不清楚。1802 年, E. G. 费歇尔根据李希特尔的结果做出一张清楚的当量表。

理查德·刻尔万 (1733—1812) 也研究酸和碱的化合比例 (1783)。他曾提出氢就是燃素 (1782), 并发现磷化三氢 (1786), 独立于让热布莱 (Gengembre) (1783; 1785 年出版)。

威廉·海德·渥拉斯顿 (1766—1828), 用实验证明摩擦起的电和电池的电一样 (1801), 研究发射光谱和吸收光谱 (1802), 发明全反射折射计 (1802), 发现一些“倍比例”的例子 (1808) (关于碱金属的草酸盐、硫酸盐和碳酸盐), 设计一种展铂法, 发现钯及铑 (1803—1804), 改进晶体测量方法 (“反射测角计”) (1809), 发现胱氨酸 (1810)。渥拉斯顿发明冰凝器, 提议用“当量”代替道尔顿的“相对原子质量”, 且制出当量表 (和“计算尺”) (1814)。

威廉·息金斯于 1789 年提出一些关于化合的见解, 这可认为预示倍比定律及化学键理论, 虽然他未能发展相对原子质量的概念。

179 约翰·道尔顿 (1766—1844), 曼彻斯特的教师和私人教师, 发现气体热膨胀定律 (1801) 和分压定律 (1801), 测量蒸气压 (1801), 发现气体的扩散 (1801)。他证明液体能导热 (反驳伦福德) (1799), 做大量的气象观测 (发明露点湿度计)。1803 年 9 月 6 日, 他创立化学原子学说, 计算出一些相对原子质量并发明化学符号。原子学说首先被托马斯·汤姆逊 (同道尔顿谈话以后) 在 1807 年公开发表, 道尔顿在 1808 年发表原子学说 (《化学哲学的新体系》第一卷)。道尔顿通过氮的氧化物的实验 (1803) 以及沼气和成油气的实验 (1804) 证实倍比定律。他把碳氢化合物和不足以使它们完全燃烧的氧气一起爆炸, 证明碳比氢要优

先与氧化合(燃烧生成一氧化碳)(1805),这是燃烧理论的一个最重要的结果。他把乙醚蒸气与氧气一起爆炸,定出乙醚的组成;用杜马后来(1826)用的方法,测定乙醚的蒸气密度,得出正确的化学式 $C_4H_{10}O$ (1819)。他发现丙烯[1820;被法拉第(Faraday)证实];证明一直到15 000英尺高的大气组成事实上恒定,并正确地解释为这是由于对流所致(1837);他发现一些盐溶解于水后,水的体积并不增加(1840);解释北极光的本性,提出大气中含有磁性组分[1793;1850年普吕柯尔(Plücker)发现氧的顺磁性,道尔顿的理论为法拉第独立在1851年提出];根据观察自己的视觉,首次作出“色盲”的详细叙述(1794)。道尔顿的定量实验一向准确,是位气体分析的专家。



第九章

戴维、柏尔采留斯的电化学说或二元学说

戴 维

汉弗里·戴维，“诗人兼哲学家”^①，1778 年生于彭赞斯，距现在他的纪念雕像处不远。1795 年，他父亲死去不久，他就给一个药剂师当学徒并开始准备从事医业。1797 年，他得到了克尔 (Kerr) 翻译的拉瓦锡的《化学原理》的英译本。他用外科医生的简单仪器做一些实验，次年，他赴克利夫顿担任气学研究所的托马斯·贝都斯 (Thomas Beddoes) 所建的实验室的管理人。贝都斯是一个有资格的医生，在他的指导下，戴维研究各种新发现的气体对人体的作用。^②

通过实验研究，戴维收集了许多材料，在 1800 年出版了《化学和哲学研究，主要关于氧化亚氮或脱燃素亚硝空气及对它的呼吸》(*Researches Chemical and Philosophical, chiefly concerning Nitrous Oxide or De-phlogisticated Nitrous Air and its Respiration* , 1800) , 其中他谈到氮的氧化物的几次分析和一些物质的制备(其中包括亚硝基硫酸钾)，还叙述了把硝酸铵加热制备(贝尔托莱已在 1785 年发现)氧化亚氮的方法以及呼吸这个气体的实验。他在 1799 年 4 月吸入纯粹的氧化亚氮，发现它有显著的生理作用。这本书使戴维成了名。他呼吸各种气体，这对身体很有影响，经过一段恢复时期以后，在 1800 年他研究新发现的伏打电堆，这时他仍在气学研究所，但 1801 年 1 月他给他母亲的信中写道：

① Thorpe. *Humphry Davy* , 1901; *Works of Sir H. Davy* , edit. by J. Davy, 9 vols. , 1839—1840.

② T. Beddoes and James Watt. *Considerations on the Medicinal Use and on the Production of Factitious Airs* , Bristol, 1794, 3rd ed. , 1796.

“您大概听说过伦福德伯爵(Count Rumford)和其他贵族所建立的皇家哲学研究院,这是一所非常华丽的建筑物,只是还没有把有才能的人组织进去使它发挥突出的作用,伦福德伯爵曾建议我到那儿工作。”次月,他就被委任了。

本杰明·汤普逊(Benjamin Thompson)是美国保皇党人,他曾在巴伐利亚选帝侯的宫廷供职,从而取得神圣罗马帝国的伦福德伯爵爵位,他以关于热的研究而知名,他证明热不是物质(热质),而是物体的小粒子的运动形式,并且测定出第一个热功当量的数值。^①伦福德精心筹划在伦敦建立皇家研究院,这研究院在1799年建成,是世界上很著名的科学团体之一,其早期名声主要应归功于戴维和法拉第。该院的宗旨是:

“传播知识……关于新的和有用的机器的发明和改进;并且通过定期的哲学讲演及实验,传授科学的新发现在改进工艺及制造业方面的应用。”戴维的到来,使演讲生色不少,从而科学变得时髦起来。从这时起皇家研究院具有的特点都是由戴维逐渐造成的。他把自己的电学研究加以总结,于1806年在皇家学会作贝刻尔讲演,题为《论电的化学作用》(*On some Chemical Agencies of Electricity*),^②这使他得到3 000法郎奖金,这是当时第一执政拿破仑发起的,奖给当年最重要的电学研究的奖金;英国和法国当时正在打仗。这个工作不久就被1807年11月在皇家学会的大贝刻尔讲演所胜过,它的题目是《论由电产生的化学变化的某些新现象,特别是固定苛性碱的分解以及组成碱的基质的



181

图 74 汉弗里·戴维爵士(1778—1829)

182

① *Phil. Trans.*, 1798; G. E. Ellis. *Memoirs of Sir Benjamin Thompson, Count Rumford*, Boston, 1871.

② *Phil. Trans.*, 1807, 1—56; *Works*, v. 1—56.

新物质的揭示:兼论碱质物体的一般反应》^①(*On some new phenomena of chemical changes produced by electricity, particularly the decomposition of the fixed alkalies, and the exhibition of the new substances which constitute their bases; and on the general nature of alkaline bodies*)。

戴维发现碱金属

183

戴维在读拉瓦锡的书时,想必被下面这段话所打动:“氧仿佛是把金属和酸结合起来的纽带;这就使我们设想,所有和酸有强亲合力的物质都含有氧。很可能四种显著可以成盐的土质含有氧……它们非常可能是金属氧化物。”^②翻译者克尔提出:“我们可以假定钾碱是……处于到现在还不知道的化合状态的一种金属物质”。^③拉瓦锡虽然揣测钾碱和钠碱可能不是元素,但并没有把它们看成金属的氧化物,而是(同氮类比)认为它们可能含氮。起初戴维以为它们可能含有与氮化合的磷或硫。^④在 1806 年的那篇论文的结尾,戴维至少提出三个有预见性的意见,其中之一大意如下:“如果化学结合有如我曾大胆设想的那种特性^⑤,不管物体的元素的天然电力多强,但总不能没有限度,可是我们人造的仪器的力量似乎能够无限地增大。”所以我们可以“希望新的分解方法使我们能够发现物体的真正的元素”。

1807 年,戴维宣告苛性碱可以被电分解。“用火把钾碱完全烤干燥以后,它是一个非导电体,然而,稍加一点水进去,但不使其聚集状态有看得出的改变,它就变成了一个导电体,它在这种状态下很快熔化并被强电力分解。一小块纯粹的钾碱,先在大气中暴露几分钟,使其表面有导电的能力,然后放在绝缘的白金盘上,盘与 250 个 6 和 4 “能力”(即锌板和铜板面积是 6 英寸 × 4 英寸)的处于高度活性状态电池组的负极相连;同时用白金丝把电池组正极连到钾碱的上表面。整个装置暴露在空气中。在这样的情形下,立即可以看到显著的作用。

① *Phil. Trans.*, 1808, 1—44; *Works*, V. 57f.; *Alembic Club Reprint* No. 6.

② *Lavoisier. Elements of Chemistry*, Eng. tr., 3rd ed., 1796. 232.

③ *ibid.* 213.

④ *Works*, v. 103.

⑤ 关于戴维的电化学说,见 160 页。

钾碱开始在与电极接触的两端熔化。上表面剧烈地产生气泡；在下(或负)表面，没有弹性流体放出，但见富有金属光泽、看起来很像水银的小珠出现，有的一经生成，立即燃烧并伴有爆炸，其火焰特别明亮，剩下来的东西只是光泽失掉了的最后盖在表面上的一层白膜。经过我几次试验以后，证明这些小珠就是我要找寻的物质，是一个特殊的可燃要素，钾碱的基质。”

184

这个发现是 1807 年 10 月 6 日的事。几天以后，他用同样方法发现钠。约翰·戴维(John Davy)^①曾说过他的哥哥“看到从钾碱的外壳里面，爆出的小钾珠同空气一经接触立即着火时，抑制不住自己的高兴，在屋子里狂喜地跳起来，经过若干时间以后，他才能安静下来继续做实验”。戴维的笔记本中有一段用下面的话作结：“重要的实验，证明钾碱的分解。”

他在 1808 年宣读一篇论文《土质分解的电化研究；由碱性土质制取的金属及从氨制得汞齐的观察》^②(*Electrochemical resechrches on the decomposition of the earths; with observations on the metals obtained from the alkaline earths, and on the amalgam procured from ammonia*)，文中描述把用电解法制备到的汞齐加热后制备少量的镁、钙、锶和钡。土质难以分解，因为不能让它们熔化使之导电，但如果把“重晶石、氧化锶矿、石灰稍加湿润，在石脑油下，用铁丝与电池联接……则放出大量可燃气体；而与负极金属线接触的土质则逐渐变暗，只在某些小点上呈现金属光泽”。后来发现，通过电解氧化钡和氧化汞的混合物生成钡汞齐，所得结果就会更好。这工作一直拖到 1808 年 5 月新电池准备好时才重新开始。其时戴维听到斯德哥尔摩的柏尔采留斯和邦定(Pontin)已经成功地还原石灰和氧化钡，他们是利用联接阴极的汞和它们接触。戴维验证他们的实验，发现用可溶盐的效果比土质更好。^③

戴维还原矾土、氧化锆、氧化铍的尝试远未成功，但用氨产生汞齐^④的尝试很有意思。柏尔采留斯和邦定曾告诉戴维与负极联接的水银和氨溶液接触时就涨大起来并变成固体。戴维发现“由氨制备汞齐”最方便的办法是在一块湿硇砂的小孔中，静置一个小水银珠与负

185

① *Works of Sir H. Davy*, 1839, vol. i. 109.

② *Phil. Trans.*, 1808, 333f.; *Works*, v. 102f.

③ *Works*, v. 109, 176.

④ *Works*, v. 122.

极相连,而盐则同正极相连;或者利用钾汞齐与湿硇砂作用亦可。“很难想像,一种与水银如此完美地形成汞齐的物质会没有金属的本性;出于这种想法……不妨把它命名为铵”。^①

1808 年宣读的一长篇论文^②——《关于某些物体——特别是碱、磷、硫、含碳物质以及迄今未分解的酸——的性质的若干新的分析研究的报告书;附化学理论的若干评注》(*An account of some new analytical researches on the nature of certain bodies, particularly the alkalies, phosphorus, sulphur, carbonaceous matter, and the acids hitherto undecomposed; with some general observations on chemical theory*),描述在两白金面间电解湿硼酸以及在一个金管中把硼酸和钾加热离析出硼的方法。

戴维关于氯的研究

1810 年 7 月 12 日宣读了一篇论文,题目是《关于氧盐酸及其性质与化合作用的研究;关于盐酸的诸要素;附皇家研究院实验室所做的关于硫和磷的一些实验》^③(*Researches on the oxymuriatic acid, its nature and combinations; and on the elements of the muriatic acid: with some experiments on sulphur and phosphorus, made in the Laboratory of the Royal Institution*)。这是一篇短文,但其重要性不下于碱金属的那篇。舍勒在 1774 年利用“海酸”(盐酸)与二氧化锰作用制得一种新气体(海酸本身是通过盐和硫酸制取的)。他认为这种气体是海酸减燃素,或者(因为他把燃素看成就是氢)是海酸减氢。^④反之,拉瓦锡和法国学派把这种气体看成氧化盐酸。拉瓦锡和孚尔克拉强调盐酸由氧和一个未知的根基组成,氧盐酸由这种根基和更多的氧组成,只是假说;但贝尔托莱在 1785 年曾经试图提供进一步的实验证据,特别是氧盐酸的水溶液暴露在空气中放出氧,剩下盐酸溶液。

186

盖 - 吕萨克(Gay-Lussac)和泰纳尔(Thenard)在 1809—1811 年间曾

① *Works*, v. 131.

② *Phil. Trans.* 1809; *Works*, v. 140—204.

③ *Works*, v. 284; *Alembic Club Reprint* No. 9.

④ *Collected Papers of C. W. Scheele*, tr. by Dobbin, 1931. 29; *Alembic Club Reprint* No. 13.

让氧盐酸通过强热的木炭,但未能从中找到氧。他们发现,干的盐酸盐(例如氯化银)同硼酸酐和碳一起加热不会分解而生成盐酸,除非有水存在。把盐酸气通过热的氧化铅,他们得到氯化铅和水,于是他们推断:干燥的盐酸气含有其重量的四分之一的水分。1809年盖-吕萨克和泰纳尔说:他们的实验可以用氧盐酸是一个元素这假设来解释,但“我们觉得,似乎把氧盐酸看成化合物就可以解释得更好”^①。

戴维曾企图制取无水盐酸,他把干的硫酸铁、磷玻璃及硼酸酐放在瓷或铁管中与干氯化钙强热,没有得到气体,“但如果把一点水滴到混合物上,盐酸就大量放出,仿佛要爆炸一样”。把升汞和磷一起蒸馏,得到一种液体;如果把磷放在一曲颈甑中并在氧盐酸气中燃烧,则“在甑的上面收集到一种白色的升华物(PCl_5),还有一种透明如水的液体(PCl_3)从甑的颈口边滴下。气体似乎被完全吸收了”^②。

“这是我见到的一个最奇怪的事实……在氧盐酸和盐酸气中,木炭甚至被伏打蓄电池燃烧成白色,也不能引起它们的变化;即使先把木炭放在真空中强热,预先除去氢气及水分,也是一样。我把这实验重复多次,使我对这物质中有氧存在产生怀疑。”用氧盐酸和锡作用,生成李巴威乌斯液(SnCl_4),“如这物质是氧盐酸和氧化锡的化合物,那么它与氨作用应该分离出氧化锡……结果得到一种暗白色固体;取出少量加热,看其中是否含有氧化锡;但它完全挥发掉了,产生一股刺鼻的浓烟。……我用燃烧法制成大量氧盐酸和磷的固体化合物,再用氨来饱和……它与氨作用非常激烈,产生了大量的热;生成一种不透明的白色粉末”。假如这粉末含有氨的磷酸盐和盐酸盐,通过加热,就可以把氨的盐酸盐赶出,剩下磷酸,但“使我非常惊讶……这么猛烈的加热,它一点也不挥发,也不分解,而且……它没有放出任何气体物质。”普通的试剂不和这粉末起作用:“似乎使之分解的过程仅仅是通过燃烧或与钾碱的水合物作用。”^③

187

“从这一系列的观察,显然舍勒关于氧盐酸和盐酸的性质的意见(虽然用的术语是来自模糊的、没根据的一般理论因而含糊不清)可以认为是事实的表述;而法国化学学派所持的见解,在细致地考察之前,表面看来蛮漂亮和令人满意,但从我们现在的知识来考察,它不过是

① *Mém. Soc. d'Arcueil*, 1809, ii. 358.

② *Davy. Phil. Trans.*, 1809, 39; *Works*, v, 194f.

③ *Davy. Phil. Trans.*, 1810, 231; *Works*, v, 285f.

建立在假设的基础上。”

“我用电瓶,连上两个白金极,通过氧盐酸连续放电几小时,引起强烈的爆炸,但氧盐酸似乎没有什么变化。”用1 000—2 000对双电极的电流通过氧盐酸和磷、硫、锡的化合物,没有氧分离出来。“大概没有物质比氧盐酸更没资格当成酸,事实上,它是否可能是一个特殊的酸化要素和溶解要素与可燃物体生成化合物并与含氧酸或氧化物类似呢?……基于这种想法,可以认为氢为盐酸的基,而氧盐酸是盐酸的酸化要素。”^①戴维据氧盐酸的颜色称之为氯。戴维的意见最初有些人反对,后来终于被普遍接受了,现在氯在元素表中占有一个位置。

188

在1811年和1815年,戴维描述两种氯和氧的化合物,它们分别用氢氯酸(盐酸)和硫酸与氯酸钾作用制取的。第一个叫euchlorine,后来贝巴尔(Pebal)证明它是氯和第二个化合物二氧化氯的混合物。1810年他试验氯与硫和磷的化合物,1813年戴维描述用过量氯与氨作用制取的氯与氮的化合物[1812年杜隆(Dulong)发现]的实验。这是一个猛烈的爆炸剂。在这个研究工作的后期,法拉第开始当戴维的助手。

1812年,他出版他的《化学哲学原理》(*Elements of Chemical Philosophy*)的第一部(也是唯一的一部)。1813年4月,他开始研究氟。他依据安培(Ampère)的建议,能够提出氟是和氯相似的元素的证据,并证明用硫酸与萤石作用所得的“氟酸”^②,其组成与氢氯酸相似。他没能离析出氟,这元素首先是莫瓦桑(Moissan)在1886年用戴维试过的办法制备出来的。

戴维关于碘的研究

1813年,戴维辞去皇家协会的教授职务,成为荣誉教授,动身旅行欧洲大陆,法拉第做他的秘书兼助手。无疑,拿破仑很尊重戴维,虽然法国和英国当时正在打仗,他特别准许戴维通过法国去意大利。

^① Davy. *Works*, V, 291f.

^② Partington, "The Early History of Hydrofluoric Acid", *Mem. Manchester Lit and Phil. Soc.*, 1923, 1xvii. No. 6, 73.

戴维在巴黎受到热情接待,在 1813 年 12 月 13 日他被选为研究院的通讯院士。^①

1813 年 11 月间,安培送给戴维少量“物质 X”。这物质是古特瓦 (Courtois) 在 1811 年从浸洗海草灰的母液中发现的。在他被选进研究院那天,宣读了一封他给居维叶的信;其中他首先告罪闯入盖 - 吕萨克的研究领域,并进而指出 X 物质是一个与氯类似的元素。他利用手提的小实验箱制备出来许多碘的化合物(包括碘酸钾和碘化钾),他正确地估计出它的性质并建议称之为碘。(法国化学家称之为 *iode*,因其蒸气是紫色的。)盖 - 吕萨克和戴维研究碘是同时完成的,很难决定谁在先。他们的详细的著作,都是在 1814 年发表的。^②虽然盖 - 吕萨克和泰纳尔在 1808 年在戴维论文发表后马上就进行碱金属的研究,盖 - 吕萨克却为别人侵入自己的领域而感到不快。

189

戴维从法国到意大利去,在佛罗伦斯,他和法拉第用科学院 (Accademia del Cimento) 的大火镜在氧气中燃烧金刚石,从而证明金刚石和木炭的组成是一样的。他们还检验古代罗马和庞贝的颜料:蓝色主要是白垩和埃及蓝(石灰、沙与铜的玻璃料)的混合物;绿色大都是铜的化合物,紫色是有机化合物,可能类似于贝壳鱼的所谓太尔紫,现在知为二溴靛蓝。^③

戴维关于火焰的研究

戴维于 1815 年 4 月回到英国,应“预防煤矿灾祸协会”(在多次不幸的爆炸事件之后组成的)的主席的请求,从 8 月起开始研究火焰与爆炸,结果发明矿用安全灯。他证明:可燃气体有一定的燃点,煤矿中爆炸性气体(沼气)主要成分是甲烷,甲烷的燃点相当高。因为金属丝网可以导走火焰的热,防止未燃烧气体到达燃点,这样,火焰就可以因冷却而熄灭,而不能通过金属丝网的小孔传播到爆炸性的气体混合物

① 见 Bence Jones. *Life and Letters of Faraday*, 1870 中的 Faraday's Diary.

② Davy. *Phil. Trans.*, 1814—1815; *Works*, V, 437, 457, 492, 510; Gay - Lussac, *Ann. Chim.*, 1814, xci. 5.

③ Pliny, ix. 36—38; Partington. *Origins and Development of Applied Chemistry*, 1935, 136, 458.

190 里去。戴维的安全灯是在普通的灯罩上用圆筒形的金属丝网做成的，早在 1816 年就已采用，而今天用的实际上还是老样子。戴维关于火焰的研究^①非常重要。

电弧是戴维发现的^②，1812 年他提到碳极间的光点“极其明亮，甚至太阳光比起它来都显得微弱”。1821 年，他用 2 000 个电池的电池组联接两碳极，使之放电，得到 10 厘米长的电弧。

1820 年，他被选为皇家学会主席，但因健康不佳，出国休养，于 1827 年辞去这个职位。后来他病情恶化，1829 年死在日内瓦。根据他自己的要求把他葬在城外，墓上有碑铭为标志。^③

戴维的电化学说

余下的事就是我们要单独地研究一下戴维的电化学说。他从 1800 年起就开始研究电的化学效应^④，提出的学说从来没有陈述得十分确切。法拉第^⑤十分直率地说过，“可以提出一打确切的电化学作用的方式，彼此根本不同，然而都符合于已给的陈述”（即戴维的陈述），而他后来不避烦劳、逐一列举出来的恰巧就是 12 种方式。

191

戴维证明：两种金属和一种液体的伏打（Volta）装置，可用一种金属和两种液体的装置来代替。在两种金属中，同氧亲和势较大的一个形成液体中的正极。^⑥物质带电就改变了物质的“化学力”，在 1806 年发表的论文的一节中，戴维提出，电动势的测量可用来决定亲和势，如我们现在所知，事实正是这样。^⑦物体由于接触而产生带电现象可以与物质的化学活性对比，当物质真正发生化合的时候，就会因相互接触而失去它们所带的电。^⑧甚至显然不可溶的物质如玻璃，当潮湿时，也

① *Works*, vol. vi; *Ostwald's Klassiker* No. 247; Partington, *Annals of Science*, 1945, V, 229.

② *Elements of Chemical Philosophy*, 1812, 152; *Phil. Trans.*, 1821, exi. 425.

③ Guye, *J. Chim. Phys.*, 1906, iv. 263.

④ *Works*, ii. 139.

⑤ Faraday. *Experimental Researches*, 1849, Series, v. 136.

⑥ *Elements of Chemical Philosophy*, 1812. 148; *Works*, iv. 107.

⑦ *Works*, v. 42.

⑧ *Chem. Phil.*, 1812. 158.

能用电流加以分解；酸如不在半路被碱沉淀出来的话，也可以通过碱溶液而迁移。^①

戴维根据电产生仅仅是由于物质接触而没有出现化学变化，不相信带电主要是由于化学作用而产生的理论。^②这也是伏打的理论。法拉第认为化学变化是必要的，但新近的实验似乎已经判定：对于这个颇为困难的问题，伏打和戴维的理论是对的。

戴维说：化学变化和电的变化“被认为……是不同的现象：但是由相同的势力产生，在一种情形（电的），它作用于物质上面，在另一种情形（化学的），它作用于粒子上面”。电动势起源于接触，但当把金属联接起来，电荷趋于中和，而化学变化则使电动势复原。“把物体排成正的或负的关系，即让它们彼此的电性吸引，这种物质的同一排列或同样的吸引力……也同样会使它们的粒子吸引，并且当它们的运动有充分的自由时，使它们化合……在我敢于提出假设之后，人们假定下述看法是可接受的：化学变化是由电变化引起，除此以外，我再没有别的假设了。”^③戴维又说，“有些现代作家断言电流的存在，其自信的程度就好像断言水存在一样……但是健全的哲学是不容许作出如此轻率的推广的。”

柏尔采留斯和息辛格

正当戴维在伦敦的皇家研究院进行研究时，1803年发表了一篇论文^④，署名是柏尔采留斯和息辛格（Hisinger），其中描述在斯德哥尔摩做的电解实验并提出下面的结论：

192

1. 化合物被电流分解，其组成部分聚集在两极。
2. 可燃物体（氢）、碱质、土质、金属趋于负极，氧、酸、氧化物趋于正极。
3. 分解的量与亲和性及电极表面有复杂的比例关系。分解的量与

① *Chem. Phil.*, 1812, 160.

② *Chem. Phil.*, 1812, 162.

③ *Chem. Phil.*, 1812, 164, 171.

④ *N. Allgem. J. Chem.*, 1803, i, 115.

电量和电导率成正比。(这个命题由于法拉第的研究结果已大加修正)

4. 分解中的化学变化首先依赖于物质组分对电极(金属)的亲和性,其次依赖于组分彼此之间的亲和性,最后依赖于生成化合物的内聚力。(这最后的命题引用贝尔托莱提出的质量作用定律,并被柏尔采留斯经过斟酌后加以采纳。)

法 拉 第

迈克尔·法拉第(Michael Faraday)^①1791年生于塞里郡纽翁顿·巴次。他的父母生活贫困,迈克尔13岁时就开始当报童和书贩。他读了许多送到店里来装订的科学书籍,有一位顾客给他一张听戴维在皇家研究院的讲演票。他誊清这次讲演的记录,送给戴维,并要求给他一个职位。戴维亲切地答复他并接见了他,在1813年录用他当助手。

法拉第的实验才能使他很快地升级,由于戴维的推荐,他1825年成为皇家研究院实验室主任。白兰德(Brande)在1833年继戴维任化学教授,但1833年为法拉第设皇家研究院的富勒讲座化学教授职,法拉第一直任此职直到1867年去世。

193

法拉第的早期工作是戴维工作的发展,他衷心感谢戴维对他的恩惠。如果把法拉第的生涯中一些事件加以夸大,那对戴维是不够公平的。

法拉第大部分的研究工作在物理学方面,并具有基本的重要性。他发现的电磁感应现象和电容率尤其特别著名。这方面和电解方面的论文,收集在他的著作《电学实验研究》(*Experimental Researches in Electricity*)^②中;化学方面的论文收集在《化学和物理学研究》(*Researches in Chemistry and physics*, 1859),其中包括1821年发现“过氯化碳”(C_2Cl_6)及气体的液化(1823—1845),1825年发现苯(“二碳化氢” C_2H , $C=6$),1826

^① J. H. Gladstone. *Michael Faraday*, 1873; Bence Jones, *Life and Letters of Faraday*, 2 vols., 1870——后曾有一版删去一部分内容; Thorpe. *Essays in Historical Chemistry*, 1902. 185; S. P. Thompson, *Michael Faraday*, 1898.

^② 3 vols., 1839(2 ed. 1849), 44—55.

年发现异构的萘磺酸, 1857 年制备胶状金(包括描述所谓“丁达尔现象”), 从我们的观点来看, 法拉第最重要的工作是关于电解的研究(1832—1833)。

1832 年, 法拉第证明^① 分解量与电流强度和时间, 即与通过的电量成正比(柏尔采留斯和息辛格曾提到过, 但没有给出满意的证明), 1833 年他证明相同电流沉积下来物质的重量与其化学当量成正比。他用水伏特计测量电流强度。电解、电解质、阳极、阴极、阴离子、阳离子等名称都是威廉·怀魏尔(William Whewell)为法拉第发明的。1805 年, 封·格劳图斯(von Grotthuss)提出一个溶液中的电导机构的学说。^②



图 75 迈克尔·法拉第(1791—1867)

柏尔采留斯

琼斯·雅科比·柏尔采留斯(Jöns Jacob Berzelius)^③ 1779 年生于瑞典的瓦夫魏尔宋达。幼时就开始研究化学。柏尔采留斯家境贫穷, 但他能上乌普萨拉大学学习。从事一段时期医务工作以后, 1802 年被委任为斯德哥尔摩大学医学、药学和植物学助理教授, 1807 年成为教授。

① *Experimental Researches in Electricity*; 2nd ed., 1849, i. 107, 127, 195; 部分重印在 *Everyman Series*.

② *Annales de Chimie*, 1806, 1viii. 54; *Ostwald's Klassiker* No. 152.

③ Thorpe. *Essays*, 1902, 298; Tilden, *Famous Chemists*, 1921, 131; Söderbaum. in *Kahlbaum's Monographien*, Nos. 3 and 7; Berzelius 给 Liebig 的信(Carrière 编, 1893), 给 Wöhler 的信(Von Braun 和 Wallach 编, 1901); Bref., 1912 f.; *Bibliographic*, ed. Holmberg, 1933 and suppl.; Söderbaum. *Berzelius Levnadsteckning*, 2 vols., Uppsala, 1929; Holmberg. *Berzelius - Porträtt*, Stockholm, 1939.

195



图 76 J.J. 柏尔采留斯(1779—1848)

1815 年他任斯德哥尔摩新建外科医学院的化学教授,但他只能讲课,在一个很小的装备很差的厨房式的实验室中进行自己的研究并指导少数学生。1818 年他成为斯德哥尔摩科学院的终身秘书;1832 年以后,莫桑德尔 (Mosander) 继他担任该职,他转而从事著述;1835, 皇帝查理十四晋封他为男爵。他死于 1848 年 8 月 7 日。

柏尔采留斯的实验工作横跨许多领域,他的伟大目标是在化学的所有分支中确立原子学说和他的二元体系。

196

他准确地测定了许多化合量,改进化学分析方法,证明诸化学比例定律可应用到有机物质和矿物上面。他 1803 年发现铈土,1817 年发现硒,1828 年发现钍,他还研究过钒及钼的化合物、氰亚铁酸盐、氮的氧化物、硼及硅的卤素化合物、二硫化碳和许多有机化合物。他引起人们注意到(他所谓的)催化作用^①的存在以及同分异构现象。

柏尔采留斯的主要特点是严密性与坚持性,观察精确,描述清晰,系统化的能力以及保守的态度(对他所认为确切证实的理论坚持不放)。“他竭尽全力反对过激的、他认为是革命的任何事情;当他认为是正确的事处于紧要关头,他不逃避激烈的争论”(E. 封·迈耶尔)。他对化学的所有分支都有深邃的认识,同时,他又是一位精巧的实验家。孚勒说,柏尔采留斯看到草率的实验常这么说:“Doctor, das war geschwind aber schlecht!”(博士,快是快,但是不好!)柏尔采留斯通过他所著的大部头的教科书(重版多次,并译成法文、德文版)和他向瑞典科学院所作的关于化学(等)进展的年度报告[孚勒从瑞典文译成德文,作为年报 (Jahres - Bericht)]对于化学思想发挥他的重要影响,多年

^① *Ann. chim.*, 1836, lxi. 146.

来,他一直是这门科学的最高权威。

对化学的发展影响最大的大概是柏尔采留斯论述电化学说的这部分工作,这值得作如下详细的阐述。

柏尔采留斯的电化学说

柏尔采留斯的电化学说的基础是二元学说。在拉瓦锡的体系中,氧是中心元素:酸是一个基和氧的化合物。戴维把这点加以推广,他证明碱是金属和氧的化合物。柏尔采留斯完成了二元体系,他假定,在所有情形下,一个盐是一个酸(实际上是酸酐)和一个碱(实际上是碱性氧化物)的化合物:



柏尔采留斯注意到^①:电学中也存在类似的二元性,并且,因为他和息辛格的工作证明溶液中的盐被电流分解成为碱(向负极去,所以好像带正电荷)及酸(向正极去,所以好像带负电荷),所以上述碱和酸的概念就同电的极性联系起来。碱是电正性的氧化物,酸是电负性的氧化物,或如柏尔采留斯所说:它们分别是电正性和电负性物质。他又把这种极性推广到元素上面:氧被看成电负性最大的元素,也就是说在氧的化合物中,氧总是负的。所有元素可排成一序列,序列的一端是氧,另一端是钾(电正性最大的元素)。

197

这个学说最先发表在德·拉·梅忒里(*De la Métherie*)所办的物理杂志(*Journal de Physique*)1811年10月号上面,在柏尔采留斯著的《矿物学体系》(*System of Mineralogy*)(约翰·布莱克译成英文,1814)中谈到这个学说发表在1811年,还谈到柏尔采留斯用过的化学符号。这些化学符号(1813年建议)取元素的拉丁名的起首字母代替道尔顿不方便

^① *Traité de chimie*, French translation, Paris, 1831, vol. 4. 563; *Théorie des proportions chimiques*, Paris, 1819; 2nd ed., Paris, 1835. 43f.

198

的圆圈。他说他仿照托玛斯·汤姆逊^①,在矿物的式中用符号A、S等表示矾土、硅石等。柏尔采留斯用在其他元素的符号上打点和撇表示氧和硫原子。后来他在原子的符号当中画一横表示两个原子(一个双原子): $H^2O = \dot{H}$; $NaO, SO^3 = \dot{Na} \dot{S}$ 。^②19世纪初的化学教科书,根本就没用化学符号。像莫累(Murray)的教科书和汤姆逊的《化学体系》(第五版,1817)中都没有符号。亨利(Henry)的《化学原理》(*Elements of Chemistry*)最后一版(1829)的附录中绘出化学符号。特尔涅在《化学原理》(*Elements of Chemistry*,第四版,1833)中解释符号的意义并同化学方程式一起应用,但在序言中向读者表示歉意。李比希(Liebig)^③用化学方程式,但不是没有顾虑的。符号和化学方程式自由运用在格美林(Gmelin)的《手册》(*Handbook*,英译本,1848—1872)之中出现。

柏尔采留斯在他的《化学比例理论》(*Theory of Chemical Proportions*,1814年用瑞典文发表)^④和他的《教科书》^⑤中,详细阐述了电化学说。

“经验证明,每一化合作用,在适于它进行的情况下进行时,就放出热量,并且当强亲和力饱和时,温度常上升到白热点,而最弱的亲和力满足时,只能使温度上升几度。”有一些特殊的情形:加热铬和锆的水合氧化物时,突然变成白热,氧化物变得不能溶解于酸中。也可用电火花和电流使物体加热,特别是考虑到戴维所建立的化学变化和电的变化之间的密切关系,就“发生这样的问题:异性电荷的结合是不是化学变化中产生燃烧的原因,就像放电时一样”。温度增加,铜和硫之间的亲和力也加大,同时也增加接触起电的强度,一直到某一白热点,化合发生,电荷不留痕迹地消失了。

“以我们现有的知识水平,燃烧及燃烧引起的着火看来最好的解释是每一次化合作用都产生异性电的中和现象,这种中和现象产生火(*produit le feu*),如同电瓶(莱顿瓶)和电池放电,以及闪电产生火一样,只不过后面这些现象,不伴随化合作用而已。”

柏尔采留斯提出的假设极其慎重,仿佛怕以后能够有更好的假设代替它似的。柏尔采留斯说,有些反应很难用理论解释,例如过氧化

① *System of Chemistry*, 1802, vol. 3. 431.

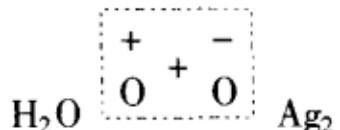
② 见 Partington. *Chemistry and Industry*, 1936, vol. 55. 759.

③ *Traité de chimie organique*, 3 vols., Paris, 1840—1844

④ 法文版,1819,2nd(revised) edition, 1835.

⑤ 法文版,1831,vol. 4. 511f., 特别是 554f.

氢和氧化银起作用,两个化合物都分解,放出大量的热似乎并没有发生什么化合作用。后来布洛第(Brodie)(1850)^①证明:这种情形下也有化合作用发生,每一物质供给一个氧原子,这两个氧原子化合成一个气体的氧分子,这同柏尔采留斯的学说一致:



199

按照柏尔采留斯的看法:电解正好是化合的逆过程:化合物的两部分在化合中失去的电荷又重新获得,它们又以自由状态出现。他的学说与戴维的不同:戴维假定物质只有接触时才带电,反应粒子这样得到的电荷是产生化学反应的原因^②,而柏尔采留斯假定粒子总是带有电荷,化合以后还继续带电。

柏尔采留斯指出(戴维的理论有)一个困难,那就是当两个带电物体交换它们的电荷,电荷被中和以后,物体就彼此不再吸引,然而化合的组分却紧密地结合在一起。这就证明,化合物中的原子仍是极化的。强亲和力饱和后生成的化合物通电以后很快就分解,证明了化合状态是靠极性来保持而不是靠再加上什么特殊的化学亲和力来保持。他认为,原子是一个电偶极,同一个原子中含有正、负电荷(除了氧只含有负电荷),元素有不同的电化特性的原因就在于原子中正电荷还是负电荷占优势。

法拉第发现化学当量数相同的物质携带相等的电荷,这给柏尔采留斯带来很大困难,于是柏尔采留斯坚持认为法拉第的结果是不准确的。实际上,柏尔采留斯考虑的是强度(势)而不是电量,他没有十分清楚地把这两个概念区别开来,这在当时是个常犯的错误。

按照物体接触时所带的电荷,可以把物体分为两大类:电正性和电负性的;按照电亲和势排列就是电化序(这排列顺序和现代的电极电势表差别不大。)

200

O、S、N、F、Cl、Br、I、Se、P、As、Cr、Mo、W、B、C、Sb、Te、Ta、Ti、Si、H;
Au、Os、Ir、Pt、Rh、Pd、Hg、Ag、Cu、U、Bi、Sn、Pb、Cd、Co、Ni、Fe、Zn、Mn、Ce、
Th、Zr、Al、Y、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Li、Na、K

柏尔采留斯说,这表可能还需要通过进一步实验来修改,在这个

① *Phil. Trans.*, 1850, 759, 774.

② 参看戴维自己的话,见 161 页。

表中,电负性元素大都在开头,电正性元素大都在结尾。H 把两类元素隔开。这个顺序可能会随温度变化而变化。酸或碱的基的电化特性越显著,酸或碱的强度就越大。弱碱和强碱作用时,它表现得好像一个酸(例如矾土和钠碱),弱酸和强酸作用时表现得好像一个碱(例如硼酸和硫酸)。盐作为一整体可是微弱正性或负性,因此可以化合成复盐(例如明矾)。这种类型的化合作用与复分解根本不同,因为复分解是由于个别原子的电荷之间的吸引力,而生成复盐是由于两个盐整体之间的吸引力。^①

他慎重地讨论了物体上电的分布这个困难的问题,陈述的结果也是尝试性的^②。他提出全部学说时所采取的谨慎态度,强调缺点时坦率为怀,避免独断时具有显而易见的细致之处,以及学说中许多部分同现代关于化合作用的看法的相似性,都是非常突出的,对某些读者来说简直是惊人的。

柏尔采留斯的微粒学说

201

同他的电化学说密切相关的是柏尔采留斯的相对原子质量系统。在研究默默无闻的李希特尔的关于当量的著作(见 137 页)之后,他得出结论,将选定的一类化合物加以仔细的分析,就可以得出一些其他化合物的组成。这种分析的结果也验证了道尔顿的倍比定律。这两个经验规律,可用道尔顿的原子学说给予满意的解释。这个学说,大部分是根据柏尔采留斯关于盐等^③的组成所做的大量而准确的实验工作(1811—1812 年间发表)的结果,从而建立在可靠的基础上,尽管一些最权威的化学家当时并未接受(例如戴维最初就没有接受)。

柏尔采留斯接受原子学说时,按照道尔顿论及复合原子的方案,把复合原子按照复杂性顺序排列:第一级复合原子由元素的原子组成,像钾碱 = 钾 + 氧;硫酸 = 硫 + 氧。第二级复合原子由第一级复合原子组成,像硫酸钾碱 = 钾碱 + 硫酸。第三级复合原子由第二级复合

① *Traité*, 1831, iv. 570f.

② *Traité*, 1831, iv. 575f.

③ *Ostwald's Klassiker*, No. 35.

原子组成,像干矾 = 硫酸矾土 + 硫酸钾碱。第四级复合原子含有第三级复合原子,像结晶明矾 = 干矾 + 水。随着级的增加,复合原子的组分间的亲和力迅速减小,“如第三级原子间仍存在亲和力,则亲和度太弱以致在实验室中的快速而受到干扰的操作中不能见到……一般只有当地球缓慢而平静地变成固体状态而生成化合物(矿物)时才能显示出来”。^①

柏尔采留斯想仿照道尔顿,从经验中发现原子的化合所服从的规律。他把这些规律称为**微粒学说**。1818年^②,他说:如一基吸收氧的量为1与 $1\frac{1}{2}$ 之比,氧化物可用 $R + O$ 和 $2R + 3O$ 的式子表示,但因为有的化学家认为硫和铁有还不知道的低氧化物,把已经知道的化合物用 $R + 2O$ 和 $R + 3O$ 来表示,这样铁的氧化物就成了 FeO^2 (亚铁)和 FeO^3 (高铁)。1826年,他把这些式子改成 FeO 和 Fe^2O^3 。(柏尔采留斯反对像现在那样把数字写在符号的下面,例如 Fe_2O_3 等,因为李比希把柏尔采留斯的发表在《Annalen》上的一篇论文,把数字印在符号下面,柏尔采留斯同李比希吵了一顿。)1826年,柏尔采留斯排成化合系列如下:

1. $A + B$ 、 $2B$ 、 $3B$ ……极限可能是 $12B$,因为在一个球的周围与它接触的同样大小的球的个数最多是12。

2. $2A + 3B$ 、 $5B$ 或 $7B$. 只知道少数这种化合物。问题产生了: $2A + 2B$ 是否和 $A + B$ 相同? 有些情形可用实验决定。^③ 202

3. 复合原子化合的比例是:

(a) $A + B$ 、 $2B$ 、 $3B$ ……这是最一般的类型;

(b) $3A + 2B$ 或极少的 $3A + 4B$;

(C) $5A + 2B$ 、 $3B$ 、 $4B$ 、 $4\frac{1}{2}B$ 、 $6B$ 。

同晶型现象

为了确定化合物的化学式,柏尔采留斯引用米希尔里希(Mitscherlich)

① *Traité*, 1831, iv. 539.

② *Essai*, 1819. 30.

③ *Traité*, 1831, iv. 594, f.

的同晶型定律作为一个有用的判据。这定律说：“相同数目的原子，以同样方式化合，产生相同的晶型；晶型不依赖于原子的化学性质，只由原子的数目和化合方式决定。”

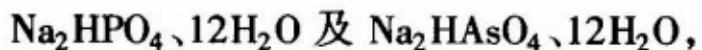


图 77 E. 米希尔里希(1794—1863)

艾尔哈德·米希尔里希 (Eilhard Mitscherlich) 1794 年生于奥尔登堡，1863 年死于柏林。他在柏林继任克拉普洛特 (Klaproth) 的职位。米希尔里希最初学习东方语，后转学医，最后在 1819 年师从柏尔采留斯在斯德哥尔摩学化学。他第一篇论文：《论同晶型现象》(isomorphism, 希腊文 *ισος*, 相等的; *μορφη*, 形式) 在 1819 年宣读。^① 在 1812 年渥拉斯顿^②就已经发现，有相同晶型的方解石、白云石、菱铁矿的晶角间有着微小的、但可测出的差别，后来米希尔里希也承认他的定律的近似性。

米希尔里希也完成了(1833—1835)苯的重要研究工作，制出一些苯的衍生物。^③

米希尔里希所研究的同晶型现象的第一组实例是下边这些对盐(用现在的化学式表示)：



“每个砷酸盐有其对应的磷酸盐，按照相同的比例组合，与同量的水化合，赋有相同的物理性质；事实上，两系列盐没有什么不同，只不过一系列中酸根是磷酸，另一系列中是砷酸。”

^① *Abkl. K. Akad. Berlin* (1818—1819), 1820, 427 (论文摘要在 1819 年 12 月 9 日宣读); *Ann. Chim. Phys.*, 1820, xiv. 172; 1822 [误印为 1821], xix. 350; Ostwald's *Klassiker* No. 94.

^② *Phil. Trans.*, 1812, 159.

^③ Ostwald's *Klassiker* No. 98.

同分异构现象

203

这时,柏尔采留斯论及异构化合物 (Isomeric Compounds, *ισομερῆς*, 相同成分组成的), 他把异构化合物定义为有相同的化学组成和“相同的饱和量”但有不同性质的化合物。他举出^①各种磷酸、雷酸和氰酸、两种锡酸、两种酒石酸(酒石酸和外消旋酒石酸)作为例子。正是雷酸和氨酸的实例使柏尔采留斯认识到同分异构现象。1823 年孚勒分析氰酸。1824 年李比希分析雷酸, 都是用它们的盐做的, 并得到完全相同的结果。最初, 柏尔采留斯认为其中有错, 但后来进一步研究表明, 组成相同的化合物未必有相同的性质, 到 1827 年柏尔采留斯才承认这种现象的存在, 并命名为同分异构现象。“仿佛组成物质的简单原子彼此以不同的方式相结合。”^②显然, 这是结构理论的发端, 并且原子学说已表明自己有解释新事实的能力。

204

1833 年, 柏尔采留斯区分开两类同分异构现象: 一类是位变异构, 两个化合物含有数目相同的原子(雷酸和氰酸); 另一类是聚合现象, 在这一类化合物中, 原子的相对数目相同但绝对数目不同。他在 1827 年^③举出成油气和油气中的一种气体作为聚合现象的例子。首先注意到油气中的这种气体的是道尔顿, 但更完全的研究是法拉第在 1825 年(同时他还发现液体苯)做的, 这气体和成油气有相同的组成, 但密度是成油气的两倍(丁烯 C_4H_8)。法拉第说: “相信的确存在两种气态化合物, 除了密度以外, 其他完全相同, 这种事还是头一次。”柏尔采留斯提到: 它们的“饱和度”不同, 他把这词理解为分子中原子的数目。1827 年他说, 法拉第气体所含的原子数是成油气所含的两倍。由此显然可以看出: 这时他把密度看成复合粒子相对重量的判据。

① *Traité*, iv. 548.

② *Jahres-Bericht*, 1832, 44; on *allotropy*, *ibid.*, 1841, xx. 13; *Freund. Study of Chemical Composition*, 1904, 549.

③ *Traité*, 1831, iv. 549.

柏尔采留斯的体积理论

205

体积学说是建立在盖 - 吕萨克的实验^① 基础上的, 柏尔采留斯谈到体积学说时说^②: “经验证明, 正如元素彼此之间以固定的或加倍的重量比例相化合, 它们也以固体的或加倍的体积比例相化合, 所以, 一个体积某元素与同体积的或两倍或更多倍其体积的另一气态元素化合。两个学说中的化合度是绝对相等的, 一学说(道尔顿的)中的所谓原子就是另一学说中的体积。”显然这学说只限制在元素才行。柏尔采留斯显然知道道尔顿反对这个假设, 即相同体积的气体含有的粒子数相等。虽然盖 - 吕萨克并没提出来, 这假设似乎可以从他的实验得出。如 1 体积氮含有 n 个原子, 1 体积氧含有 n 个原子, 因为它们化合成 2 体积的氧化氮, 1 体积的氧化氮只含 $\frac{1}{2}n$ 个粒子。^③ 我们下面将会看到, 这困难早在 1811 年阿伏加德罗(Avogadro)就已解释清楚, 但他的著作一直未被注意。柏尔采留斯只在他的《概论》^④后来的一版中提到阿伏加德罗的理论, 但没提他的名字。

柏尔采留斯利用他的体积理论, 导出像水、氢氯酸、氨等的化学式是 H^2O 、 HCl 、 NH^3 , 因为元素的气体分别以 2:1、1:1、1:3 的比例相化合。值得注意的是他并没有用阿伏加德罗理论, 特别是他并没有假定氢、氧、氯、氮的自由粒子是 H^2 、 O^2 、 Cl^2 、 N^2 。

柏尔采留斯的相对原子质量表

柏尔采留斯说道^⑤: “虽然我们的结果对于大多数物质的原子组

① *Mém. d'Arcueil*, 1809, ii. 207(1808 年 12 月宣读)。

② *Traité*, iv. 549.

③ Dalton. *New System*, 1808, I, i. 70, 188; Meldrum. *Avogadro and Dalton*, Aberdeen, 1904, and Edinburgh, 1906.

④ *Traité*, 2nd French tr., 1845, vol. i., 64.

⑤ *Traité*, 1831, iv. 591.

成,好像是可靠的,但是在大多数情形下,这些结果并不肯定,只有极少数的化合物,我们才能确定地说,它由多少个简单原子组成一个复合原子。”导出确定的结果的方法之一就是体积定律,其应用范围只限于气体。正是这样导出水、氢氯酸、氨的化学式是 H^2O 、 HCl 、 NH^3 。

当一个元素有几个氧化度时,如对于一定重量的其他元素,氧的比例是 1:2,化合物可能是 $RO:RO^2$;如比例是 2:3,第一个化合物可能是 RO ,第二个是 R^2O^3 ,或两化合物可能是 RO^2 和 RO^3 。如果比例是 3:4,化合物可能是 RO^3 和 RO^4 ,或 R^2O^3 和 RO^2 。但如比例是 3:5 只可能是 R^2O^3 及 R^2O^5 或 RO^3 及 RO^5 。当一个电正性氧化物和一个电负性氧化物化合,例如碱与酸化合,则后者的氧是前者的氧的整倍数,且这数一般是电负性氧化物的氧原子数。这样,1826 年柏尔采留斯发现了两个典型系列的氧化物:

1. 氮系列: N^2O 、 NO 、 N^2O^3 、 N^2O^5
2. 硫系列: SO 、 SO^2 、 SO^3

根据上述规则得出铬酸酐的化学式是 CrO^3 ,因在铬酸盐中,酸性氧化物的氧与碱性氧化物的氧之比是 3:1。因为铬酸酐中的氧酸与氧化铬中的氧之比为 2:1,所以氧化铬是 Cr^2O^3 。氧化铬与氧化铁和氧化铝有同一晶型,所以它们的化学式是 Fe^2O^3 和 Al^2O^3 。根据氧化亚铁及氧化高铁中的氧元素比,氧化亚铁的化学式必然是 FeO 。氧化亚铁又与铜、钴、钙、铅等氧化物有相同的晶型,所以它们的化学式为 RO 。柏尔采留斯巧妙地应用了相似性,可以看出,所有上述的化学式都是我们现在用的。

因为他认为所有的强碱化学式是 RO ,柏尔采留斯把钾碱、钠碱及氧化银的化学式写成为 KO 、 NaO 及 AgO 。早先他在 1814 年和 1818 年的表中把它们写成 KO^2 、 NaO^2 、 AgO^2 。1819 年,杜隆和柏蒂 (Petit) 发表固体元素的原子热定律:“所有单质的原子的热容精确相等”,或相对原子质量 \times 比热容 = 原子热 = 恒量^①,其后,柏尔采留斯把一些相对原子质量的数值减半,使之符合这条定律,但他仍把钾、钠和银的氧化物写成为 KO 、 NaO 和 AgO ,虽然这样求出的相对原子质量是从比热容推出的相对原子质量的两倍。除了这个例外,他在 1826 年发表的表实际上和现代的相对原子质量表完全一样。我们选一些柏尔采留斯的

206

① *Ann. Chim. Phys.*, 1819, x. 395.

相对原子质量列在本页的表里。

由表中看出, 柏尔采留斯在 1830 年以前已经列出一张相对原子质量表, 实际上和现在所用的相对原子质量表(除了实验测定稍不精确外)完全相同。到 1840 年, 这些相对原子质量几乎被其他化学家完全抛弃, 代之使用所谓“当量”。

207

柏尔采留斯的相对原子质量表

Element	1	2	3	4	5	6	7	8
	1.814	1.814	1.814	1.818	1.826	1.826	1.826	1.826
O	16	16	16	16	16	16	16	16
S	32.16	32.16	32.16	32.19	32.19	32.24	32.24	32.24
P	26.80	26.80	26.80	26.77	26.77	31.43	31.43	31.43
Cl	(35.16)	(35.16)	(35.16)	(35.41)	(35.41)	35.47	35.47	35.47
C	11.986	11.986	11.986	12.05	12.05	12.25	12.25	12.25
N	(14.36)	(14.36)	(14.36)	(14.05)	(14.05)	14.19	14.19	14.19
H	1.062	1.062	1.062	0.9948	0.9948	1	1	1
As	134.38	134.38	134.38	150.52	150.52	75.33	75.33	75.33
Cr	113.29	113.29	113.29	112.58	112.58	56.38	56.38	56.38
Si	SiO ³	44.44	44.44	44.44				
Hg	HgO ²	202.86	202.86	202.86				
Ag	AgO ²	216.6	216.6	216.6				
Cu	CuO ²	63.42	63.42	63.42				
Bi	BiO ²	213.22	213.22	213.22				
Pb	PbO ²	207.46	207.46	207.46				
Sn	SnO ³	117.84	117.84	117.84				
Fe	FeO ³	54.36	54.36	54.36				
Zn	ZnO ³	64.62	64.62	64.62				
Mn	MnO ³	55.43	55.43	55.43				
Al	AlO ³	27.43	27.43	27.43				
Mg	MgO ²	25.38	25.38	25.38				
Ca	CaO ²	41.03	41.03	41.03				
Na	NaO ²	46.62	46.62	46.62				
K	KO ²	78.51	78.51	78.51				

这表中, 第 2、4、6 列列出柏尔采留斯假定的氧化物的化学式, 第 8 列是氧化物的现代化学式; 第 3 与 5 列的原子量是从柏尔采留斯的值(取氧=100)按 $\text{O} = 16$ 重新计算出的; 第 7 列列出柏尔采留斯按另一个标准(氢=1)计算出的原子量的数值。

阿伏加德罗假说

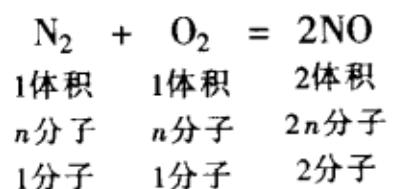
208

应用体积定律所遇到的困难,在 1811 年就已经被意大利物理学家阿伏加德罗解决了。阿梅狄奥·阿伏加德罗 (Amedeo Avogadro), 1776 年生于土伦, 1856 年死在那儿。1796 年他成为法学博士, 1806 年在土伦的一个学院教物理, 1822 年的革命运动中, 他被撤职, 但 1835 年又恢复原来职务。阿伏加德罗在意大利几乎无人知晓, 在国外更是默默无闻。他的重要论文^① 1811 年用法文发表, 另一篇在 1814 年发表。他的著作被忽略过去, 1814 年安培又提出类似的理论。^②

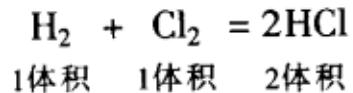
阿伏加德罗援引盖-吕萨克的结果说:“必须承认, 气态物质的体积和组成气态物质的简单分子或复合分子的数目之间也存在非常简单的关系。把它们联系起来的第一个、甚至是唯一容许的假设是相同体积中, 所有气体整分子的数目相等……不同的气体的分子质量比于是就等于同温同压下其密度之比。”

209

如果假定气体的最小粒子不必是简单原子, “而是由一定数目的这些原子^③ 由吸引力结合成的单分子”, 则道尔顿提出的困难就不再存在了。分子相互化合时, 它们可以分开, 道尔顿所举的例子不难这样解释:



阿伏加德罗只考虑含有偶数个原子的分子, 但他没有说为什么不去考虑奇数的情形。同样, 阿伏加德罗证明, 例如氢与氯分子各含 2 个原子:



柏尔采留斯, 如前所述, 引用这个理论:“可以把原子(分子)表示为

① *J. de Physique*, 1811, lxxiii. 58; *Alembic Club Reprint* No. 4; Partington, *Nature*, 1956, clxxviii. 8.

② *Ann. Chim. Phys.*, 1814, xc. 45; Ostwald's *Klassiker* No. 8.

③ 阿伏加德罗用“分子”这名词既指分子又指原子, 为了清楚起见, 阿伏加德罗说到“元素的分子”时, 我们已在上面使用“原子”这词。



图 78 阿梅狄奥·阿伏加德罗(1776—1856)

相同距离的分子或原子组成,这等于说同体积气体含有相同数目的分子或原子”。阿伏加德罗所用的论点也证明“必须承认气体物质的原子,当进行化合时,是能够分割的”。^① 1832 年,杜马发现测量硫、磷、砷、汞的蒸气密度,得出反常的结果(他不知道这些分子是特别的: S_6 、 P_4 、 As_4 、 Hg),于是他说,“气体,甚至是简单的,在相同的体积中,不含相同数目的原子,或至少是化学原子”。

1833 年,高丁(Gaudin)^②清楚地阐述应用阿伏加德罗假设,测定相对原子质量,他还用图 79 所示的体积图表示物质的分子。

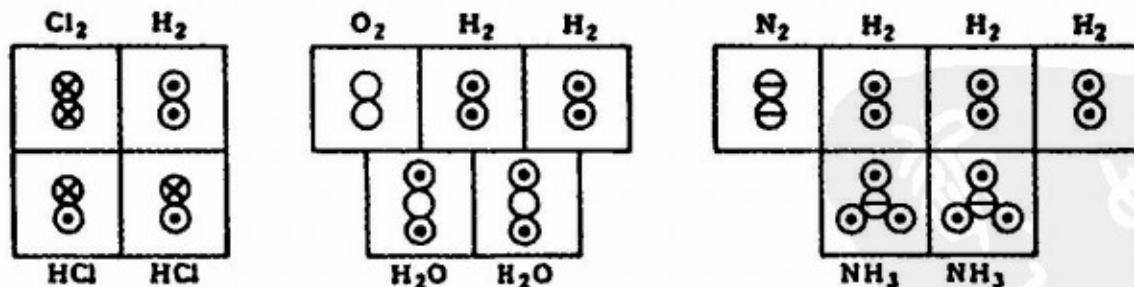


图 79 高丁的体积图

(原子)团,使得当化合时,一个单体的分子(‘molécules’)的原子与其他单质的分子的原子交换,使得所得的气态化合物,在一定体积中的分子数保持不变。”杜马测定汞、硫、磷的蒸气密度所得到的结果和柏尔采留斯(正确的)认为是准确的相对原子质量不同,由于产生这种矛盾,他不相信阿伏加德罗假说,并把体积定律只限用于理想气体。

1826 年,杜马假定“处在相同状况下的气体,由位于

^① 据 Graebe. *Geschichte der organischen Chemie*, P. 225. 杜马是 1850 年前谈到分子时提到阿伏加德罗的名字的唯一作者。

^② *Ann. Chim. Phys.*, 1833, lii, 113.

普劳特假说

1815 年和 1816 年,在伦敦行医的医学博士威廉·普劳特(William Prout) (1785—1850)匿名发表两篇文章^①,他在文章中分别提出:(i)所有相对原子质量均为氢相对原子质量的整数倍;(ii)氢是原始物质或“第一物质”。托玛斯·汤姆逊被此假说深深地打动,在 1825 年,他出版《通过实验建立化学第一原理的尝试》(*An Attempt to establish the First Principles of Chemistry by Experiment*, 2vols.)。柏尔采留斯认为这本书的书名选得不当,因为“书中描述的实验似乎是在书桌上而不是在实验室中进行的”。这是不公平的,因为汤姆逊为人公正诚实,但他对这个假说的热情,无疑使他迷失了方向。所以他在谈到柏尔采留斯已经求出铍的相对原子质量是 3.2522(氧 = 1)后说^②:“我认为我自己有权从中作出结论:铍的相对原子质量是 3.25。我舍掉最后两位小数,因为它们破坏了普劳特博士指出的定律。”汤姆逊重复柏尔采留斯的实验并且求出的值正好是 3.25。^③

211

当量的应用

尽管柏尔采留斯的相对原子质量表一般是正确的,但是化学家觉得:除了类比和把各个研究领域所得的结果加以组织合并外,没有一般方法能毫不含糊地、十分确定地求出元素的相对原子质量。杜马的工作又使化学家对体积定律的信任发生动摇,而这本是最有希望的方法。阿伏加德罗假说完全被忽略了。1830—1840 年间,原子学说仿佛已开始显得没什么用处了。许多不太关心理论探讨的化学家就用他们直接从实验测得所谓的当量,而不用相对原子质量了。由于列奥波德·格美林

^① *Annals of Philosophy*, 1815, vi. 321; 1816, vii. 111; *Alembic Club Reprint* No. 20. 梅奈克(Meinecke)也提出同样见解, *Ann. Physik*, 1816, xxiv. 159; *J. Chem. Phys. (Schweigger)*, 1818, xxi. i. 137; 1819, xxvii. 39.

^② *First Principles* i. 321.

^③ *ibid.*, 325.

(Leopold Gmelin)在他的大部头的著作《化学手册》(*Handbook of Chemistry*, 英译本, 19 卷, 1848—1872)中采用当量 $H = 1$ 、 $O = 8$ 、 $C = 6$ 、 $S = 16$ 等, 把水、钾碱、硝酸写成^① HO 、 KO 、 NO_5 , 更加激励了这种态度。但是有的元素有不止一个当量(例如铁), 这就引起一定的困难, 在这时就常常选用最小的数为其当量。

总结和补充

戴维和柏尔采留斯, 电化学说或二元学说

212 汉弗里(Humphry, 不是“Humphrey”)·戴维爵士(1778—1829), 伦敦皇家研究院教授, 研究氧化亚氮的性质(1799), 研究电解, 提出电化学说(1806)。他离析出碱金属(1807)和碱土金属(1808)及硼(1807), 证明氯是元素(1809—1810), 研究氯的氧化物(1811—1815)、碘(1813—1814), 企图离析氟(1813), 研究火焰的性质(1815), 发明矿用安全灯。

迈克尔·法拉第(1791—1867), 最初在皇家研究院做戴维的助手, 后成为皇家研究院富勒讲座化学教授。发现两种碳的氯化物(1821), 使氯液化(1823)并液化其他气体(1823—1845), 发现丁烯和苯(1825), 发现电解定律(1832—1833)。

盖-吕萨克(1778—1850), 巴黎的教授, 发现气体热膨胀定律(1802; 独立于道尔顿, 1801)及气体体积定律(1808)。他研究碘(1813—1814)及氰化物(1815), 离析出氰, 搞清楚它作为一个有机基的性质; 他区别氮的氧化物 N_2O_3 及 NO_2 (1816); 他应用容量分析于酸量滴定法、氯量滴定法及银滴定法(1824—1832); 建议改进硫酸(1827)及草酸(1829)的制造法。盖-吕萨克塔首次用于 1842 年。

路易·雅克·泰纳尔(Thenard 而非 Thénard)(1777—1857)与盖-吕萨克合作研究氯(1809—1811)、碱金属(1808—1811), 他们发现制备这些金属的改进方法。他们也发现过氧化钠、过氧化钾、氯化钾, 并证明

① Gmelin. *Handbook*, vol. i. 42f.

苛性钾和苛性钠含有氢和氧。泰纳尔发现过氧化氢(1818),研究金属氧化物(1805)、磷(1812f.),研究有机化学,例如,研究癸二酸(1801)、胆汁(1805—1807)、醚类(1807)等。

琼斯·雅科比·柏尔采留斯(1779—1848),斯德哥尔摩的化学教授,瑞典科学院秘书。他通过准确的定量研究证明化合定律和原子学说可用于无机化学也可用于有机化学(1810f.)。他根据化学组成引入矿物分类法(1814),制定出近代化学符号(1813),并发展(1811年起)一个电化(“二元”)学说,与戴维的学说相互独立,在细节方面有所不同。他制出相对原子质量表(1814、1818、1826),最后一张表实际上同现在的数值一样(除了碱金属和银的值是现代数值的两倍)。他发现铈土(1803; 1804年发表)、硒(1817)、钍(1828; 1829年发表);离析出硅(1810)、钽(1824)、锆(1825),详尽地研究碲的化合物(1834)和稀有金属(V、Mo、W、U等)的化合物和磺酸盐类(1825)。1817年,阿耳维德森(Arfvedson)在他的实验室中发现锂的化合物,锂金属首先是被戴维制出。柏尔采留斯大大地改进了分析方法(使用橡皮管、水浴、干燥器、洗瓶、滤纸、吹管分析)和有机分析燃烧法(1814)。他还发现肌乳酸(1806)、丙酮酸(1835)和其他有机化合物,并在(1830年证明酒石酸和外消旋酒石酸组成一样)认识到同分异构现象并予以命名(1827)。他提议对一类反应的假想原因采用催化作用这个名称(1835),他的大教科书和年度报告有权威性,他对当时的化学的发展有极大的影响。

213

艾尔哈德·米希尔里希(1794—1863),柏林的教授,发现同分异构现象(1819)、多晶型现象(1821)、单斜硫(1823)、硒酸(1827),苯磺酸及硝基苯(1833),并由苯甲酸制取苯(1834)。他提出醚化作用(1834)和发酵作用(1836)的“接触”理论,所以他认识到催化现象(他称为“接触作用”)的存在。

彼埃尔·路易·杜隆(Pierre Louis Dulong 1785—1838),巴黎工艺学校校长,发现三氯化氮(1813),研究氮的氧化物(1816)、磷的低含氧酸(1816)和水的重量组成(同柏尔采留斯合作)(1819)。他和阿列克谢·泰莱斯·柏蒂(Alexis Thérèse Petit)一起(1819)提出原子热恒定定律,这定律为柏尔采留斯(后来被康尼查罗)用来决定相对原子质量。杜隆测量气体的折射率(1825)和比热容(1828)。他提出(1815)酸的“氢理论”,同戴维提出的很类似。

威廉·普劳特(1785—1850)提出(1815—1816)所有相对原子质量均为氢的相对原子质量的倍数,氢是基本元素(protyle),其他元素都是

由氢缩合而成。普劳特还在蟒蛇的排泄物中发现尿酸(1815),还发现骨螺紫(1818)。他研究且制定出尿的分析方法和用氧的有机燃烧分析方法(1815—1827)。

214

阿梅狄奥·阿伏加德罗(1776—1856),土伦的物理学教授,提出假说(1811):同温同压同体积的气体含有同数的粒子(分子)。元素气体的分子,例如氧、氢、氯含有两个(或2的倍数个)原子,而不是(如道尔顿所想那样)只含一个原子。阿伏加德罗证明这个假说可以把道尔顿的原子学说和盖-吕萨克的化合体积定律调和起来,克服道尔顿所指出的困难。安培(1814)提到阿伏加德罗,他提出元素的分子都含四个原子。阿伏加德罗假说没有被接纳,长时期以来化学家一直用根据任意规则得出的相对原子质量,或者就用当量代替相对原子质量。

托马斯·汤姆逊(1773—1852),1818年起是格拉斯哥教授,首先发表道尔顿的原子学说(《化学体系》1807)。他从草酸盐看到倍比例情形,他发现氯化硫(1803)、铬酰氯(1827)。他测定许多相对原子质量,他认为这证实了普劳特假说(1825),因此同柏尔采留斯发生矛盾,因柏尔采留斯测定的值并不是这样。

爱德华·特尔涅(1796—1837)1833年所做的相对原子质量测定惊人的准确,他是伦敦大学院的第一位化学教授。F.本尼(Penny)在1839年做的也是如此。

早期分析化学研究者,扩大了柏尔采留斯的方法,建立定性分析的“组表”的有:亨利希·罗斯(Heinrich Rose 1795—1864),他是柏尔采留斯的学生,柏林的教授,《分析化学手册》(Handbuch der analytischen Chemie,1829及以后各版)的作者;卡尔·雷米古·夫赖森纽(Carl Remigius Fresenius 1818—1897),李比希的学生,维斯巴登的教授,定性分析(1841)和定量分析(1846)著作的作者,这些书的修订本现在还在用。

215

安都昂·热洛美·巴拉尔(Antoine Jérôme Balard 1802—1876),蒙彼利埃的讲授者,他1826年在那儿发现溴,后来是巴黎的索尔本的教授,发现次氯酸和一氧化氯(1834)。溴的发现更加确证卤素氯与碘是元素。(卤素这名称是柏尔采留斯在1825年引入的)。

列奥波德·格美林(Leopold Gmelin 1788—1853),海德尔堡的教授,发现铁氰化钾(1822)、牛磺酸(1824)、克酮酸及攻棕酸(1825),正铁血红素和胰酶[与梯德曼(Tiedemann)合作,1826],引入酯和酮之名称(1848),编写大部头著作《化学手册》。

有机化学的早期知识

在 19 世纪初期, 碳的化合物的化学比金属和较常见的元素(像硫、磷和氮)的化学远为落后。它被划分为植物化学和动物化学两部分, 例如, 汤姆逊和柏尔采留斯所著的教科书中描述了植物和动物的种种成分, 但没有指出它们的化学组成之间实际存在的关系。在植物化学中, 糖、酸、胶、靛蓝、苦素、提取要素^①、鞣、樟脑、(印度)橡皮等需要单独地叙述; 同样, 在动物化学中, 凝胶(明胶)、白朮、纤维朮、尿素、血液、唾液、尿等大都是从医生的观点来描述的。当时已经知道, 所有这些物质都含有碳和氢, 有时还含有氧、氮和硫, 但把其中确定的物质离析出来并加以鉴定并没有什么进步。孚尔克拉和渥克林(见 149 页)曾检验一些植物物质和动物物质的所谓“近似要素”, 例如像糖、树胶、樟脑等这类的物质, 这些可以用溶剂或用其他简单的方法来提取。他们还发现了一些新物质。因为许多物质不能结晶出来, 所以把它们提纯有很大困难, 分析方法也非常原始, 非常粗糙。

因此我们就可以理解, 为什么迟到 1835 年, 孚勒写给柏尔采留斯的信上还说, “对我说来, 有机化学好像是充满着最新奇的东西的热带的原始森林”。走进这个黑暗的森林, 清除地面的树丛, 也就是我们要谈的这个时期的化学家首先面临的严肃的任务。这些发现注定要把整个化学的面貌改变成为最有趣的式样。

^① 早期化学会假定一切提取物中存在着共同的化学要素。——译注



图 80 早期的酒精蒸馏罐,显示出最原始的精馏柱。

[乌尔斯塔督 (Ulstadius), 1526]

离析碳的化合物的研究工作历史悠久。12世纪的手稿中就已经谈到过酒精;法勒留斯·考杜斯 (Valerius Cordus, 死在 1544 年) 的著作中谈到过乙醚, 波意耳在《怀疑的化学家》(1661) 中描述了从黄杨木的馏出物中分离出一种酸和一种“中性精”, 它与盐和酒石一起蒸馏没有残余物剩下, 其中含有酒精和丙酮。1618 年出版的布莱斯·德·维热内尔 (Blaise de Vigenère 1522—1596) 的著作中谈到过苯甲酸。^① 舍勒 (1742—1786) 进行研究, 结果从植物和水果中发现许多有机酸, 他还发现了甘油 (他根据甘油有甜味并且用硝酸氧化产生草酸, 证明甘油与糖有关) 及氢氰酸, 并且通过把酸和醇一起蒸馏发现了酯。他证明酯和碱共煮可被“皂化”。

^① Patterson. *Annals of Science*, 1939, iv. 61.

老根基学说

拉瓦锡认为有机物的生成和无机物的生成方式没什么两样,特别是含氧物质是由氧和一个基(1787年,德·莫尔渥首次在现代意义下使用这词)化合而成。比较简单的化合物的基由碳和氢组成(“烃基”),它可按不同的比例和氧化合,例如糖就是烃基的低氧化物,而草酸就是烃基的高氧化物。被认为是不含氧的油,可能是自由基。^①

219

盖-吕萨克在1815年关于氰化物的研究(见188页)多半是首次明显地证明有机的基(氰)的存在。

1817年,柏尔采留斯^②把二元学说推广到有机化合物上面。“所有有机物质是复合基的氧化物,植物物质的基一般含有碳和氢,动物物质的基一般含有碳、氢和氮”。

有机分析

1784年,拉瓦锡制定了一个有机物质的分析方法^③;把要分析的物质放在钟罩中,使浮在水银面上的小灯燃烧(钟罩中的空气添加有氧气),用钾碱溶液吸收生成的二氧化碳。他也知道醋酸[纯的醋酸(“冰醋酸”)首先为史塔尔^④制成]是由酒精氧化而成,从而搞清楚了这两个物质之间的关系。1804年,道尔顿分析硫氢化合物的气体,把这种气体和氧气一起放在量气管中进行爆炸,从而定出沼气和油气的化学式或分子式。

1810年^⑤,盖-吕萨克和泰纳尔制定出第一个良好的有机化学分析方法。他们把物质和氯酸钾混合在一起,再把这固体做成小片,小片通过一个大活塞降落到一个垂直放置的热管中去,然后分析放出的

① *Traité de chimie*, 1789, vol. i. 209.

② *Traité*, 1849, v. 29; 原文叙述见1817年出版的瑞典文第二版, vol. i. 554; *Annalen*, 1839, xxxi. 5.

③ *Oeuvres de Lavoisier*, tome 2. 286.

④ *Specimen Becherianum*, 1703.

⑤ *Recherches*, 1811, tome 2. 265; 见 Lowry. *Historical Introduction to Chemistry*, 1936. 391.

220



图 81 L. N. 潘克林 (1763—1829)

气体。氢的量可通过减掉其他元素的量计算出来。结果发现像糖和淀粉这类物质中的氢和氧是按生成水的比例化合的，因此施米特 (Schmidt) 在 1844 年把这些化合物称为“碳水化合物”(carbohydrates, 碳 + 水)；还发现酸类化合物含有过量的氧，而油类含有过量的氢。这个方法也可以用于含氮的有机化合物，只是须用足够的氯酸盐去氧化碳与氢，使氮成为气体再进行测量。

1805 年，塞尔杜纳 (Sertürner) 从鸦片中离析出吗啡，并在 1816 年证明它是碱，

这就第一次证明存在含氮的有机碱(过去没料到)；波列悌埃 (Pelletier) 和卡芳枉 (Caventou) 在 1820 年以前已经把马钱子碱、番木鳖碱、奎宁和辛可宁全都离析出来。

像“是否有机物也服从化学组成诸定律”这种问题，道尔顿在 1803 年^①就已经考虑过，他还写出一些有机物的式子(是用现在的记法改写的)：油气 CH 、乙醚 C_2O 、酒精 CH_2O 、糖 CHO_2 。

为了决定是否化学组成的诸定律对有机界也成立，柏尔采留斯^②在 1814—1815 年间进行了重要研究并改进了分析方法。他在物质和氯酸钾的混合物中加入食盐使反应缓和，把混合物放在用锡片裹着的倾斜的玻璃管中用木炭加热。玻璃管顺次与接收器、氯化钙管(为吸收生成的水)和立于汞上的钟罩相连，水银面上浮着一个称过重量的小烧瓶，里面盛有用来吸收二氧化碳的固体苛性钾。酸大都是以其铅盐的形式进行分析的，故所得的化学式实际上是酸酐的化学式。他得出下面的化学式：

① Roscoe and Harden. *New View of Dalton's Atomic Theory*, 1896, 45.

② *Annals of Philosophy*, 1814, iv. 323, 401; 1815, v. 93, 174, 260; Lowry. 392.

物质	柏尔采留斯的化学式	现在的化学式
柠檬酸CHO	$C_6H_8O_7 - H_2O = (CHO)_6$
酒石酸C ₄ H ₅ O ₅	$C_4H_6O_6 - H_2O = C_4H_4O_5$
草 酸C ₁₂ HO ₁₈	$6(C_2H_2O_4 - H_2O) = C_{12}O_{18}$
琥珀酸C ₄ H ₄ O ₃	$C_4H_6O_4 - H_2O = C_4H_4O_3$
糖C ₁₂ H ₂₁ O ₁₀	$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O = C_{12}H_{20}O_{10}$
淀 粉C ₇ H ₁₃ O ₆	$C_6H_{10}O_5$

由于使物质干燥有困难,所以测得氢的数值偏高,否则结果相当准确。盖-吕萨克(1815)和多伯临讷(Döbereiner, 1816)用氧化铜代替氯酸盐;李比希^①应用这方法并加以改进,一直到今天用的基本上还是这个方法。^②1830年,杜马想出用燃烧法测定有机化合物的氮。

221

柏尔采留斯的分析结果证明:虽然有机化合物的化学式往往很复杂,化学组成诸定律和原子学说对有机化合物仍然适用。无机化学的结果可以作为研究有机化合物的“元素的结合方式”的指导^③。他在《概论》中,把化合物分成三类:酸、碱、中性物质。他强调^④:“我们已经叙述过的电现象,主要表现在无机性质中,对于有机性质,事物的情况就有所不同。”他设想^⑤,在有机界,存在神秘的“生命力”参与化合物的生成,在实验室中把有机化合物制备出来是不可想像的。1828年,孚勒给这这种学说以严重的打击,他证明只要把氰酸铵加热即可产生一个典型的有机化合物——尿素,其实这两种物质是同分异构体,但这只在很久以后才肯定下来。

谢 福 瑞

米歇尔·欧仁尼·谢福瑞(Michel Eugène Chevreul)完成许多有机化

① *Annalen der Physik*, 1831, xxi. I.

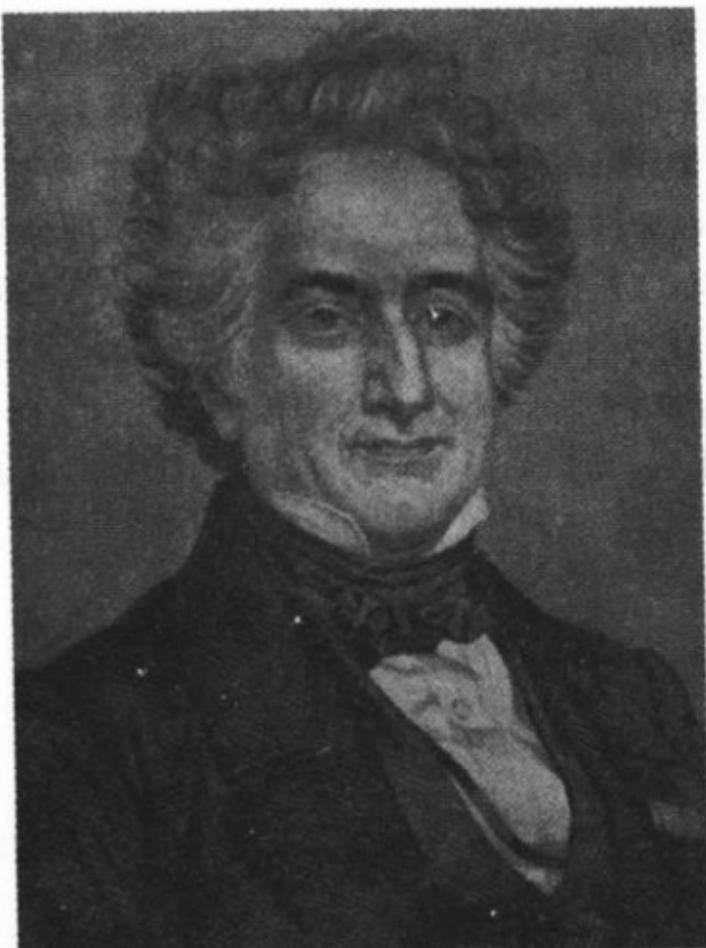
② 有机分析的历史见 H. L. Fisher's *Laboratory Manual of Organic Chemistry*, New York, 1924, 217f.

③ *Traité*, 1849, v. 28; *Annalen*, 1833, vi. 173.

④ *Traité*, 1831, iv. 582.

⑤ *Traité*, 1831, v. 2.

合物的重要研究。他生于 1786 年, 强健地活到 103 岁。^①他在巴黎历任像有名的哥白林花毯工厂的经理等技术要职。1810 年他开始研究皂化, 以舍勒的研究为出发点。1816 年, 他证实肥皂是由碱和脂肪中的酸性组分化合而成(塔沈纽斯在 1666 年断言过这事实), 这时脂肪中的另一组分(甘油)就游离出来。1817 年他和布拉孔诺(Braconnot)合作, 把硬脂精和液态油精区别开来, 并且制备出硬脂酸。他常利用熔点作为鉴定方法。1818—1823 年间, 他制得丁酸、戊酸、己酸以及不纯的油酸。谢福瑞的经典著作《动物脂肪的化学研究》(*Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*)在 1823 年出版, 他的《有机分析及其应用通论》(*Considérations générales sur l'analyse organique et sur ses applications*)在 1824 年出版。他的后期研究工作之一是讨论羊毛脂, 论文在 1853 年发表。



223

图 82 M. E. 谢福瑞(1786—1889)

谢福瑞还研究各种染料, 他从苏木和巴西木得到苏木精及巴西灵, 还制出栎素、桑皮素和木犀素。1812 年他还原靛蓝得到靛白, 1815 年他证明糖尿中的糖就是葡萄糖。1832 年他从肉的提出物(肉萃)中离析出肌酸。由于渥克林、盖-吕萨克和谢福瑞的研究工作, 巴黎以作为有机化学这门新科学的研究中心而著名, 下面将提到 1822 年李比希专为研究有机化学而去巴黎。后来, 李比希的影响至为重要, 这多少表现出法国学派的影响的扩大, 并摆脱了柏尔采留斯的影响。

① Hofmann. *Berichte*, 1889, xxii. 1163.

盖 - 吕萨克和泰纳尔

约瑟夫·路易·盖 - 吕萨克 1778 年生于圣列奥诺尔, 1850 年死于巴黎。^① 他先是贝尔托莱和孚克拉的助手, 后任工艺学校和植物园教授。他的讲义在 1828 年出版。^② 他的研究工作都是和泰纳尔合作的。路易·雅克·泰纳尔 1777 年生于卢普梯埃, 是个农家子弟。他最初在渥克林的实验中当仆役, 后来继渥克林当法兰西学院的教授。他因发现泰纳尔蓝而致富, 因发现过氧化氢 (1818) 而成名, 他 1857 年死时是巴黎大学校长和法兰西贵族。

盖 - 吕萨克像戴维一样, 是个多才多艺的人。1802 年他发表气体热膨胀定律, 1805 年他和洪保德 (Humboldt) 一起作了一些初步研究以后, 在 1808 年提出气体化合体积定律, 1808 年他和泰纳德一起研究氨气对钾的作用, 并且制得钾胺 (potassamide KNH_2)。他们搞出用熔融的强碱与赤热铁作用得到大量碱金属的方法, 在研究过程中, 他们注意到在戴维认为是氧化物的强碱中有氢存在。他们发现过氧化钠和过氧化钾。1809 年他们制出几乎无水的氢氟酸和氟化硼, 1810 年制出过氧化钡, 1811 年他们观察到热的钠和钾附氢气。盖 - 吕萨克



图 83 J. L. 盖 - 吕萨克 (1778—1850)

① Arago, *Œuvres complètes*, iii. I; Partington, *Nature*, 1950, clxv. 708.

② *Cours de chimie*, 2 vols., Paris, 1828; 见 Findlay. *Nature*, 1937, cxl. 22.

224 在 1813 年发现氢碘酸和碘酸钾, 在 1814 年发现氯酸。他关于碘的研究^①是实验研究工作的范例。



图 84 L.J. 泰纳尔(1777—1857)

225

无氯酸的一个实例, 在所有这些化合物中出现的氯是个有机自由基, 如 1839 年柏尔采留斯所指出的, 它和氯很相似:

氯基	CN 或 Cy	氯原子	Cl
氯气	C_2N_2 或 Cy_2	氯气	Cl_2
氢氯酸	HCN 或 HCy	氢氯酸	HCl
氯化钾	KCN 或 KCy	氯化钾	KCl
碘化氯	ICN 或 ICy	氯化碘	ICl

226 盖 - 吕萨克在讨论氯化氯时谈到氯取代氢氯酸中的氢, “非常值得注意, 两个性质如此不同的物体在与氯的化合物中起的作用竟完全一样”; 这样, 他预示了取代学说。1814 年, 他谈到^③ 醋酸和“纤维素”

1815 年, 盖 - 吕萨克发表关于氰化物的重要论文^②。普鲁士蓝的组成过去一直是一个谜。舍勒把普鲁士蓝用水和氧化汞煮解, 得到一个盐(氰化汞)。盖 - 吕萨克发现: 这盐加热以后, 放出由碳和氮组成的可燃气体。盖 - 吕萨克把这个气体称为氰, 它是一系列化合物——所谓氰化物——的基础。氰与氢化合生成氢氰酸, 它也和氯和碘化合, 它与金属的化合物是氢氰酸盐, 现在称为氰化物。氢氰酸是

① *Annales de chimie*, 1814, xci. 5.

② *Annales de chimie*, 1815, xcv. 136—230.

③ *Annales de chimie*, 1814, xci. 149

(“matière ligneuse”)的组成相同,并得出结论:“在化合物中,分子(原子)的排列方式对化合物是中性、酸性还是碱性有极大的影响。”——这是同分异构现象的最早认识。他对后来的研究的另一个预示是他观察到钾明矾在氨明矾的溶液中生长——同晶型现象。盖-吕萨克也引进酸量滴定法、氯量滴定法及银滴定法等容量分析方法。他还完成一些在技术上很重要的研究工作:1827年发明盖-吕萨克塔;1821年他指出把木头用硼砂处理后就成为不可燃的;1829年他用锯末和苛性钾共熔制得草酸。

杜 马

让·巴普替斯特·安得烈·杜马(Jean Baptiste André Dumas)1800年生于阿莱,1884年死去。^①他曾给药剂师当学徒,但是他希望在知识方面有所进步,于是步行去日内瓦,进入勒·鲁瓦尔(Le Royer)的实验室。日内瓦是当时学术界的中心,杜马不久就引起两位植物学家——尼古拉·提奥多尔·德·索绪尔(Nicolas Théodore de Saussure)和德·康多尔(De Candolle)的注意。他也研究化学,他的工作引起当时日内瓦大学的化学教授德·拉·里夫(De la Rive)的注意。1818年,杜马和孔代(Coindet)推荐用碘化合物作为治疗甲状腺肿的药物,他还同生理学家普列伏(Prevost)合作从事许

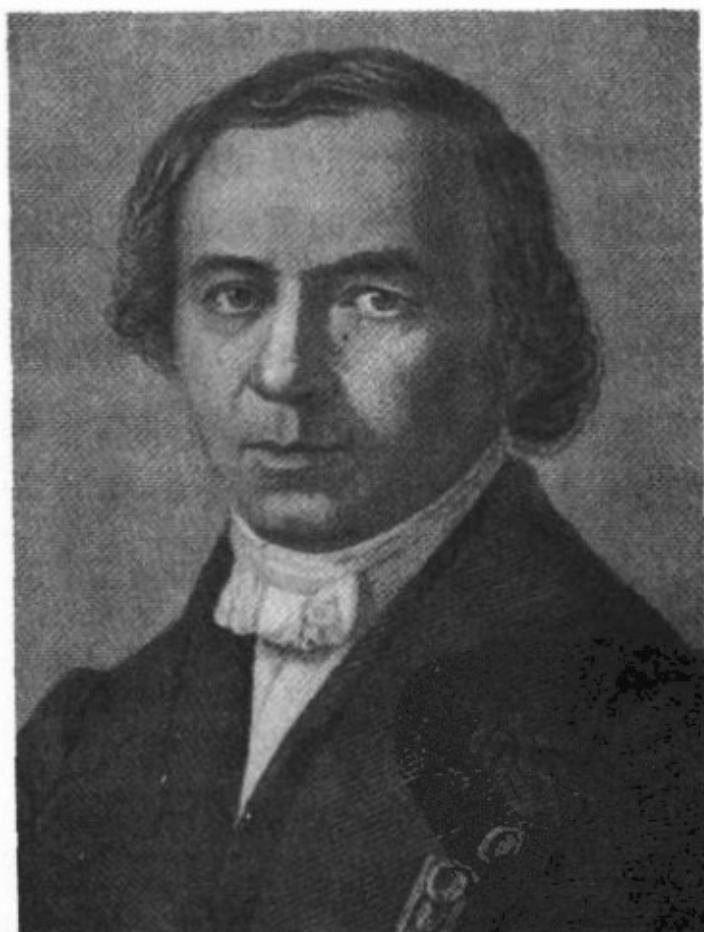


图 85 J.B.A. 杜马(1800—1884)

^① Thorpe. *Essays in Historical Chemistry*, 1902, 318; Hofmann. *Berichte* 1884, xvii. 630.

多重要的生理问题的研究。很幸运,当时他能与洪保德结识并交谈,结果他决定去巴黎。在巴黎,他很快地在科学界取得地位。一开始,他还是得自己花钱装备实验室。

杜马由于研究液体的物理性质逐渐对酯发生兴趣,他和布莱(Boullay)合作的研究论文在1827年发表。1831年,他从煤焦油中离析出蒽,1832年他研究香精油并且得出樟脑、冰片和人造樟脑的分子式,1834年他和贝立果(Péligot)制出肉桂醛和肉桂酸以及硝酸甲酯。他的后期工作主要在化学方面,但1848年以后他的兴趣主要在政治方面;他当过教育部长和农商部长,在公共事务中起着杰出的作用。

227

以太林学说

228

1815年,盖-吕萨克引进测量液体蒸气密度的方法(后来为荷夫曼改进)并测定酒精和乙醚的蒸气密度,它们和水蒸气和成油气的密度有下面的简单的关系:

$$1 \text{ 体积酒精蒸气的重量} = 1 \text{ 体积水蒸气重量} + 1 \text{ 体积成油气重量}$$

$$1 \text{ 体积乙醚蒸气的重量} = 1 \text{ 体积水蒸气重量} + 2 \text{ 体积成油气重量}$$

1816年,罗比凯(Robiquet)与哥林(Colin)证明:正如可以把乙醇及乙醚看成水及成油气的化合物一样,也可以把乙醇同盐酸一起蒸馏所得的盐酸醚(氯乙烷)看成成油气和盐酸的化合物($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$)。1827年,^①杜马和布莱扩充了这些初步的看法,把酯和铵盐对比如下(为了简单起见,用现在的化学式):

	氨	成油气
盐酸盐	$\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$	$\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$
亚硝酸盐	$\text{NH}_3 \cdot \text{HNO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_2$
酸性硫酸盐	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

酯的研究值得注意在于其蒸气密度已被测定。正如铵盐可表为氨和酸的化合物一样。这些物质可以表为成油气和酸的化合物。杜马和布莱采用的相对原子质量是C=6、H=1、O=16,他们把成油气写成 C_4H_4 或 C_2H_2 ,把酒精和乙醚的分子式写成:

① *Annales de chimie*, 1828, xxxvii. 15.

酒精 $4\text{H}_2\text{C}_2\text{HOH}$ 乙醚, $4\text{H}_2\text{C}_2\text{HOH}$

最初, 柏尔采留斯根据成油气没有碱性, 反对这个学说^①, 但在他著的教科书中解释了这个学说, 并在 1832 年把 C_2H_4 (或 H_2C_2) 叫 aetherin 基(以太林基)。杜马并没有把以太林称为一个基。

李比希

尤斯图斯·封·李比希(Justus von Liebig)^②1803 年生于达姆施塔特, 最初当他父亲(药剂师)的助手。他在波恩和埃尔兰根学习, 但在这些地方都受不到化学的实际训练, 所以他在 1822 年去巴黎, 在盖-吕萨克实验室中研究雷酸盐。1824 年他获得吉森的教授职位, 他在吉森居住了 28 年, 一直到 1852 年移居到慕尼黑。在这一段时期中, 他的学派的名声传遍全世界, 吉森的实验室大概是德国第一个系统地进行实际训练的化学实验室, 据说汤姆逊在 1807 年以前在爱丁堡就有一个教学用的实验室, 1819 年起在格拉斯哥又建立一个同样的实验室。

229

李比希是 19 世纪前半世纪最卓越的化学家之一。他在有机化学领域内, 完成的实验研究工作数量多得惊人, 他还作过大量的有机化合物的准确的分析。他也是一个头脑清晰的思想家, 在理论研究上和在实验操作中一样出色。他性情急躁, 往往写一些攻击别人的文章, 但是他给柏尔采留斯的信[为卡利埃尔(Carrière)出版]表明他的道德品质非常高尚, 他总是满怀着追求真理的欲望, 为此甚至同他的朋友不睦也在所不惜。他死在 1873 年, 晚年没做很多的实验工作。据 E. 封·迈耶尔^③说, 李比希“在其教导中极力强调, 学习化学的真正中心点不在于讲课, 而在于实际工作”。但是当拜尔继任他在慕尼黑的职位时, 他发现那儿什么样的实验室也没有。^④

230

李比希改进了有机分析的方法(把有机物与氧化铜一起燃烧), 他和他的学生利用这种方法定出大批化合物的化学式, 这样, 化合物的

① *Annales de chimie*, 1832, 1, 240, 282.

② Shenstone. *Justus von Liebig*, 1901; Hofmann, *J. Chem. Soc.*, 1875.

③ *History of Chemistry*, 1960, 644.

④ *Perkin, J. Chem. Soc.* 1923, 1520.

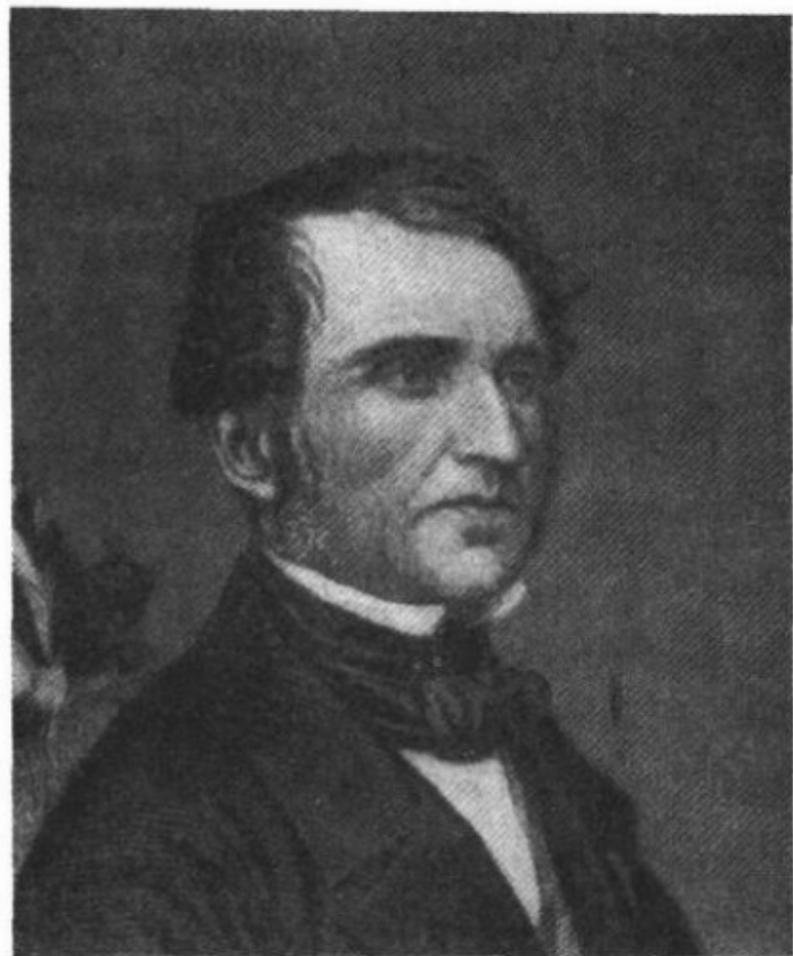


图 86 J. 封·李比希(1803—1873)

类的关系逐渐清楚了。除了他的纯粹科学的研究工作之外,李比希推荐使用无机肥料,这对农业化学的贡献也很重大;他在生理化学方面,在脂肪的生产、血液及胆汁的性质、内萃等方面的研究工作,虽然有时细节上并不正确,但都是很有用、很有启发性的。他把发酵看成酵素的粒子激烈的振动,这种振动从酵素粒子传播到被发酵的物质粒子上就发生发酵作用;他既反对柏尔采留斯的理论,即把发酵看成一种

特殊的催化作用,也反对巴斯德的理论^①,即发酵是由生物体引起的。现在知道,发酵的确是由生物体分泌的酶进行催化作用的结果,并且可以在无生命的情况下进行。

孚 勒

和李比希有着亲密友谊,并在科学方面密切合作的是孚勒。腓特烈·孚勒(Friedrich Wöhler)1800年生于缅因河岸上的法兰克福附近的埃施耳斯亥姆。他在列奥波德·格美林的教导下学习,1823年在斯德哥尔摩师从柏尔采留斯学习一年。1825年他担任柏林工艺学校的教师,1831年他是卡塞尔高等工艺学校的教授,1836年成为哥丁根大学的教授。他把哥丁根化学学派提到高度水平以后,1882年死在哥

① *Ann. Chim. Phys.* 1860, 1viii. 323.

丁根。^①他的性情和李比希完全不一样：冷静，不喜争执，并有看到事情的可笑的一面的能力。

孚勒完成了有机化学和无机化学的重要研究,有的是和李比希一起搞的,有的单独进行(例如,研究醌、氢醌、醌氢醌)。他完成的实验研究工作数量多得惊人,特别是关于硼、硅及其化合物;他发现了硅烷;分析过大量的矿物;制备出许多稀有金属的化合物。1824年他证实,氟与水作用可生成草酸,1828年他蒸发(异构的)氟酸铵溶液制得尿素。

这样就完成了尿素的合成： 图 87 F. 孚勒(1800—1882)
1782 年舍勒从氨、石墨和碱制得氯化物，1781 年普列斯特利又曾把硝酸还原成氨。1825 年格美林从用碳酸钾和碳制备钾的残渣中得到苯的衍生物巴豆酸，1836 年约翰·戴维从同一残渣中制备出乙炔。



图 87 F. 孚勒(1800—1882)

232

苯甲酰基

1832年,孚勒和李比希发表了关于苯甲酰基的划时代的研究工作,它开辟了通往有机化学的黑暗的森林中去的一条道路。^②这两位化学家,由于研究氯酸和雷酸而彼此相识(见171页)。1831年,孚勒的妻子死去,李比希为了使他不过分悲伤,让他散散心,邀请他共同研究苦杏仁油,这个研究工作只用了一个月的时间就搞完了,它证明苦杏仁油可以转变成一系列的含有基 C_7H_5O (或如他们所写的 $C_{14}H_{10}O_2$)的

① Thorpe. *Essays*, 1902, 294; Ber., 1875, viii. 838; 1882, xv. 3127.

② *Annalen*, 1832, iii. 249; *Ostwald's Klassiker*, NO. 22.

化合物,这是头一个含三个元素的基,他们称之为苯甲酰基。^①

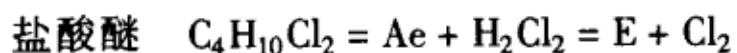
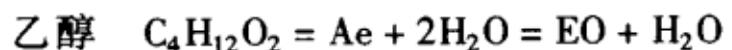
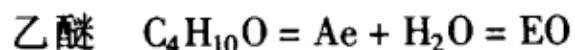
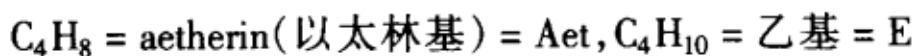
苦杏仁油、氢化苯酰	$C_7H_5O \cdot H$
苯甲酸、氢氧苯酰	$C_7H_5O \cdot OH$
苯酰氯	$C_7H_5O \cdot Cl$
苯酰氰	$C_7H_5O \cdot CN$
苯酰胺	$C_7H_5O \cdot NH_2$

柏尔采留斯在这篇论文结尾的评注中为这个研究工作欢呼,把它说成是“植物化学的新纪元的开始”,并提议把苯甲酰基写成 *proin* ($\pi\rho\omega i$, 破晓)或 *orthrin* ($\circ\rho\theta\circ s$, 黎明)。他又把 NH_2 的化合物称为胺,把基 NH_2 记成 *Ad*。但是,进一步考虑就会看出,二元系统中不容许有含氧的基,所以,柏尔采留斯宁愿把苯甲酰的化合物看成含有一个无氧的基。

233

乙 基

1834 年,李比希确认乙醇、乙醚和盐酸醚可以看成是基 C_2H_5 的化合物,他把这个基称为乙基(ethyl,后来称为 *aethyl*)。^②他说,这“不止是一种看法,这是一个无可争辩的事实。”都柏林的罗伯特·卡恩(Robert Kane)^③在 1833 年提出过同样的看法,但他说这是该城中“化学界中的消遣取笑的题目”。看来,他们的幽默感显然比他们的判断力要强。李比希把所有的化学式加倍,写出:



这些化学式(以太林的式根据柏尔采留斯)自然和蒸气密度和阿伏加德罗假说不相容,因为乙醇的蒸气比乙醚蒸气轻,但是李比希有好的伙伴也就不顾这些了。柏尔采留斯不把乙醇看成水合乙醚,而是

① 他们所作的燃烧分析与化学式相符,但他们依据了碳的某种不正确的相对原子质量。

② *Annalen* 1834, ix. 1.

③ *Phil. Mag.*, 1839, xiv. 163.

看成基 C^2H^6 的氧化物, 乙醚是氧化乙基, $C^4H^{10}O$, 含氧酸的酯是乙醚和酸酐的化合物, 例如, 醋酸乙酯, $C^4H^6O^3 + C^4H^{10}O$ 。^①

甲 基

1834 年, 杜马和贝立果^②发表关于甲基的实验。波意耳^③在木头的馏出物中放入大理石静置或把馏出物慢慢地分步蒸馏, 分离出一种酸和一个“中性”部分。泰勒^④曾从中制备出“焦木醚”, 但法国化学家证明它是一种醇, 叫它为甲醇($\mu\epsilon\theta\upsilon$, 酒, $\iota\lambda\eta$ 木头或木材)“*c'est à dire vin ou liqueur spiriteuse de bois*”(即木酒精)。他们制备一些甲醇酯以及气态甲醚。他们指出这些可看成是含有一基 CH_3 的化合物, 柏尔采留斯把这个基叫甲基。这个研究非常重要, 因为由此得知存在一类相关的化合物——醇类。

234

1835 年, 瑞瑙(Regnault)^⑤(他以后的研究工作都在物理学方面)用浓的钾碱醇液处理溴乙烯(乙烯与溴直接化合)得到化合物 C_2H_3Br , 放出 HBr 。基 C_2H_3 称为 *aldehydene*。他把溴乙烯写成 $C_2H_3Br + HBr$ 或 $C_4H_6Br_2 + H_2Br_2$ 。乙醇进一步氧化的产物相继是乙醛和乙酸, 他把它们写成为 $C_4H_6O + H_2O$ 及 $C_4H_6O_3 + H_2O$ 。李比希推进这个工作, 他把基 C_4H_6 称为 *acetyl*。^⑥这样, 乙基是 $C_2H_3 \cdot H_2$, 以太林基是 $C_2H_3 \cdot H$, 于是以太林学说和乙基学说合并起来。

1831 年, 李比希^⑦把氯作用于乙醇得到氯醛, 再与苛性碱作用得到氯仿, 他认为氯仿的分子式是 C_2Cl_5 。同年, 苏贝兰(Soubeiran)^⑧把乙醇和漂白粉一起蒸馏制得氯仿, 并把它的分子式写成 CH_2Cl_2 。氯仿的正确的分子式 $CHCl_3$ 是杜马根据他的取代理论得到的(见 200 页)。

① *Traité*, 1832, vi. 510f.

② *Ann. Chim., Phys.*, 1835, lviii. 5; 1836, lxi. 193. (1934 年 10—12 月宣读)

③ *Works*, ed. Birch, 1744, vol. i. 390.

④ *Phil. Mag.*, 1822, lx. 315; 研究工作是 1812 年完成的。

⑤ *Annales de chimie*, 1835, lix. 358.

⑥ *Annalen*, 1839, xxx. 139; 现在的乙酰基是 C_2H_3O .

⑦ *Annalen*, 1832, i. 189.

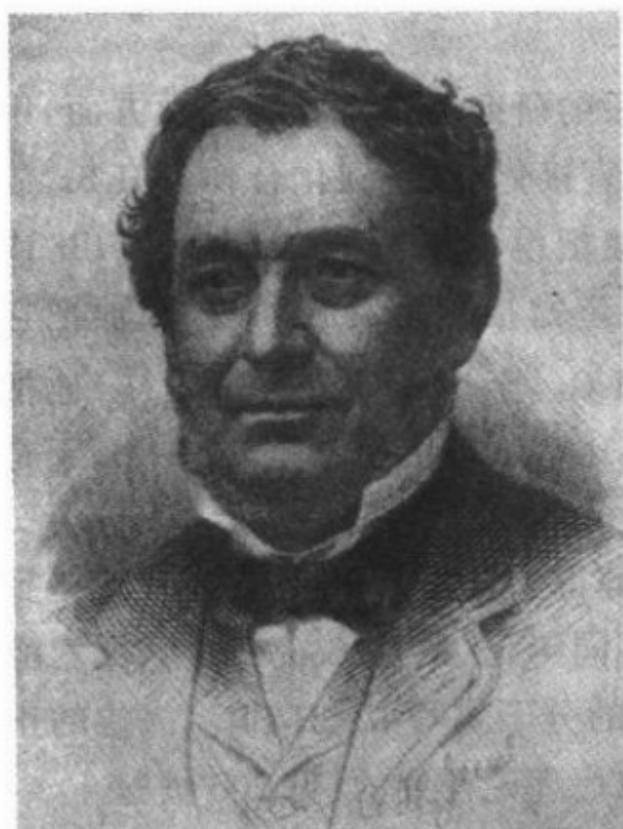
⑧ *Annales de chimie*, 1831, xlvi. 131.

在杜马及李比希合作的、于 1837 年 10 月 23 日呈送给法国科学院的论文中断言，“无机化学中的基是简单的；有机化学中的基是化合物——这是唯一不同点。化合的规律和反应的规律在这两个化学的分支中都是完全一样的”。1838 年，李比希^①给有机基下了一个定义：(i) 它是一系列化合物的不变组分；(ii) 它在化合物中，可被元素置换；(iii) 在它同元素的化合物中，这元素可以分出或被当量的其他元素取代。一个原子团，至少满足这三个条件中的两个才能称为基。

235

本 生

基于拉瓦锡和柏尔采留斯的见解并为李比希所推广的根基学说得到本生关于二甲胂基的经典研究工作的支持。罗伯特·威廉·本生



236

(Robert Wilhelm Bunsen)^② 1811 年生于哥丁根，后成为哥丁根大学副教授，又继孚勒的卡塞尔的职务，1838 年他被委任为马堡的教授。1851 年他被邀请去海德尔堡，一直继续工作到 1889 年退休。他死于 1899 年。

本生的研究工作是第一流的。从 1837 年起，关于有机砷化合物的研究是他在这方面的唯一工作。1846 年起，他制定气体分析的准确方法，1859 年，他同基尔霍夫 (Kirchhoff) 一起发现光谱分析并借助于光谱分析马上发现两个新元素铯 (1860) 和铷 (1861)。他在矿物

图 88 R. W. 本生 (1811—1899)

分析方面的工作也很重要。本生当教师也很成功；他偏好实际，没参加 19 世纪上半世纪理论上激烈的争论。1840 年他发明本生电池，

① *Annalen*, 1838, xxv. 3.

② *Roscoe. J. Chem. Soc.*, 1900, lxxvii. 513, *Bolton. Chem. News*, 1899, lxxx. 283.

1844 年发明油斑光度计, 1853 年发明本生灯, 1855 年发明吸收比色计, 1856 年他和罗斯科一起发明露光计, 1857 年他发明隙透仪, 1868 年设计滤泵, 1870 年发明冰量热计。他的其他的研究工作还有: 在氮气流中加热碱和碳产生氰化物 [1846 年和普雷费尔 (Playfair)], 用电解法制备镁 (1852) 及铈 (1858), 从 1855 年开始他和罗斯科一起研究光的化学作用。

二甲胂基

1760 年, 卡代 (Cadet) 把相等重量的醋酸钾和氧化砷的混合物一起蒸馏, 得到一种褐色的、稠重的、猛烈发烟的、有恶臭的液体。本生^①全面地研究这种使人厌恶的液体, 从其中离析出二甲胂基氧 $C_4H_{12}As_2O$, 这是基 $C_4H_{12}As_2$ 的氧化物, 柏尔采留斯叫它作二甲胂基 (cacodyl, 来自 $\kappa\alpha\kappa\omega\delta\eta\zeta$, 臭的)。用酸作用在这个氧化物上可制得二甲胂基的氯化物、碘化物、氟化物和氟化物。把二甲胂基氧化, 得到二甲胂酸 $C_4H_{12}As_2O_3 + H_2O$ 。自由基是这样制备的: 把二甲胂基氯和锌在二氧化碳气流中一起加热, 用水溶解掉氯化锌, 然后把油状液体弄干燥即成。它在空气中易燃。本生在此研究中必须通过长玻璃管呼吸, 由于一次爆炸, 他的一只眼睛部分失明。他发现, 如果一滴二甲胂基氧落在蒸馏装置的热部, “装置立即爆炸毁坏, 发生几英尺高的砷焰, 在周围的物体上盖上一层臭不可闻的砷”。

237

本生测定所有易挥发的二甲胂基化合物的蒸气密度, 得出正确的化学式。关于二甲胂基, 他说: “只须一瞥这类化合物, 我们就可以从中认出一个不变的组分, 可用式 $C_4H_{12}As_2$ 表示。构成这个组分的元素, 彼此以强的亲和力化合, 在分解时整体地分离, 这点是这些物体的特征。在它们的化合物中, 这个组分构成我们称为有机原子或基的较高单位。”把二甲胂基真正离析出来是根基学说的伟大胜利, 正如本生所说, 这终究是个事实。

^① *Annalen*, 1837, xxiv. 271; 1841, xxxvii. 1; 1842, xlvi. 14; 1843, xlvi. 1; Ostwald's *Klassiker*. No. 27; *Phil. Mag.*, 1842, (3), xx. 343, 382, 395.

总结和补充

有机化学初期的根基学说

米歇尔·欧仁尼·谢福瑞(1786—1889),研究油与脂的组成(1813年起;1826)和植物色素(1808—1864)。他清楚地解释皂化反应,研究有机化合物的分析。他被认为是近代有机化学的奠基者之一。

尤斯图斯·封·李比希(1803—1873),吉森的教授(1824),慕尼黑的教授(1852),在盖-吕萨克实验室中研究雷酸盐(1821),发现马尿酸(1829),制备氯仿和氯醛(1831;1832发表),和孚勒一起研究苯乙酰化合物并认出苯乙酰基(1832),采纳乙基(同时为卡恩和柏尔采留斯提出,1833)。李比希关于多元酸的理论(1838)推广了格雷姆关于一些有机酸的研究,并使戴维和杜隆的酸的“氢理论”再度兴起。李比希提出发酵和腐败的“振动”理论(1839),研究尿酸的衍生物(1834—1837)、生物碱(1839)、从动物产出的氨基酸和酰胺(1846—1852)、肌酸和肌酸酐(1847);他发展有植物学和生理学兴趣的理论,推荐用无机肥料和“肉萃”。李比希编辑《药学纪事》(*Annalen der Pharmacie*,1832—1839),1840年起改名为《化学和药学纪事》(*Annalen der Chemie und Pharmacie*),1874年起改为《化学纪事》(*Annalen der Chemie*)。他发现分离镍和钴的氯化法(1848—1853),并制定出一种制银镜的方法。

238

腓特烈·孚勒(1800—1882),柏尔采留斯的学生,哥丁根的教授(1836)从氯酸铵中制得尿素(1828),离析出铝(1827)、铍(1828)和结晶的硅和硼(1856—1857),制备四氯化三硅(1857)并[同布夫(Buff)一起]发现硅烷和硅氯仿。孚勒关于无机化学的其他研究有:用近代方法制备磷(1829),研究金属的低氧化物和过氧化物,发现碳化钙并从中制取乙炔(1862),认识到硅与碳化合物的相似性(1863)。在有机化学研究工作中,他和李比希合作(见上文);他们研究苯六酸(1830),发现扁桃甙(1837)和仲班酸(1838);孚勒发现氢醌和醌氢醌(1843—1844)和甲基碲(1855)。孚勒把几版的柏尔采留斯的教科书和几乎他的全部

《年度报告》(4—27 卷)翻译成德文。约翰·戴维 (*Phil. Trans.*, 1812, 144) 通过氯气和碳酰氯作用合成了尿素, 他是通过光作用于氯和一氧化碳的混和物制成碳酰氯的, 并称之为光气; 但他并不知道反应中有尿素生成。

罗伯特·威廉·本生 (1811—1899), 马堡的教授 (1838), 海德尔堡的教授 (1858), 研究二甲胂基化合物 (1837—1843), 认识到它们含有二甲胂基并离析出自由的二甲胂基 $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ 。他观察到从碱、碳和氮生成氯化物 (1845), 制定分析方法, 例如, 碘滴定法 (1853), 研究“光化线强度测定”, 即光的化学作用 (同罗斯科一起) (1857—1859), 应用光谱仪于化学, 发现每个元素都有其特性发射光谱 (1859) 并由此发现铯 (1860) 和铷 (1861)。他改进气体分析法, 发明许多化学仪器, 例如, 本生电池、本生灯、滤泵等。本生是位很成功的教师。他非常实际, 对理论不感兴趣。他研究二甲胂基化合物以后, 就对有机化学失去兴趣了: 他不允许他在海德尔堡的助手用大学实验室研究这方面的题目。[本生的《全集》(*Gesammelte Abhandlungen*) 由包登斯坦 (Bodenstein) 及奥斯特瓦尔德 (Ostwald) 编, 在 1904 年出版, 共三卷。]

239



第十一章 240 取代作用、一元学说和类型论

取代学说

刚好在根基学说似乎已经稳固地建立起来的时候,两位法国化学家——杜马和罗朗对有机化学中的反应提出新的看法。这就导致柏尔采留斯的二元学说彻底失败。并且,他们把分子当做一个整体或看成一种结构,改变其中一部分就会得到一系列相关的分子,这种新观点后来就以一元学说而知名。这个学说的基础就是取代作用的事实。

盖-吕萨克^①在谈到氯的漂白作用时说,氯取去油中的氢生成氢氯酸,“同时氯与油化合,取代(*prend la place*)了移去的氢”。巴黎图依尔里宫^②中用的蜡烛总放出讨厌的烟,杜马于是研究产生烟的原因,他发现蜡用氯漂白过,烟就是氢氯酸。^③这就促使他去研究氯与乙醇的作用^④,并制出氯仿。他证明氯仿中含有氢,从测定蒸气密度中得出分子式 C_2HCl_3 (C = 6; 杜马把氯的符号写成 Ch)。他说,假如李比希测定过氯仿的蒸气密度,他就会发现他的化学式 C_2Cl_5 决不正确。通过氯和乙醇 C_2H_5OH (C = 6)作用,生成氯醛 $C_2H_5Cl_2O$,所以 10 个“体积”氢跑掉了而只有 6 个氯取代。根据碱与氯醛作用产生氯仿可以推出氯仿的正确的分子式。杜马还研究过氯和松节油的作用,并发现每一个氢原子都去形成氢氯酸,只有一个氯原子进入分子。

241

① *Cours de chimie*, 1828, Lecon 28. 11 及 22.

② Tuileries 建于 1564, 后与卢浮宫相连, 1871 年焚毁。——译注

③ Hofmann. *Berichte*, 1884, 630f.

④ *Annales de chimie*, 1834, lvi. 113.

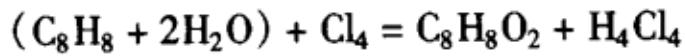
根据这些实验,杜马正式陈述他所谓的“取代学说或定律”或“取代作用(metalepsy,来自 μετάληψις)”的学说或定律,“它很清楚地表明某物作用在一个物体上时,取去一个元素代之以另一元素,例如氯取代氢”。^① 他把新学说总结如下^②:

“(i)当一含氢物质遭到氯、溴、碘、氧等的脱氢作用时,它每失去一个氢原子,就获得一个氯原子或溴原子或碘原子或半个氧原子。”
(O = 16, H = 1)

“(ii)如果化合物含有氧,上述规则同样成立。”

“(iii)如果被氢化的物体含有水,则水失掉氢而不发生置换,然后,如果进一步去掉氢,它就像上述情形同样地进行置换。”

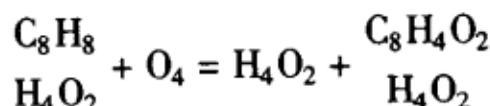
作为第一个规则的例子,杜马在 1838 年^③令氯与醋酸起反应,醋酸 $C_4H_4O_2$ (C = 6, O = 16) 变成三氯醋酸 $C_4HCl_3O_2$, 放出 $3HCl$ 。引进第三规则是为了解释氯与乙醇的作用,乙醇 C_2H_6O 或 $C_2H_{12}O_2$ 可以看成是水合乙烯 $C_2H_8 + 2H_2O$ 。氯开始作用时,氢被除去而未发生置换,生成醛(“ether acétique”, $C_2H_8O_2$),它进一步作用就被取代生成氯醛:



杜马认为,他用这种方法就能识别氢是碳结合还是氧结合。

242

乙醇氧化成醋酸是半个氧原子取代一个氢原子的例子:



对电化学说的批评

三氯醋酸的性质酷似醋酸,这就使得柏尔采留斯的电化学说显然受到诘难,因为电正性的氢被电负性的氯所取代,性质上却没有发生

① *Mém. de l' Institute*, 1838, xv. 548; 1835 年宣读。

② *Traité de chimie*, 1835, v. 99, 他举出 11 个例子; *Journal de Pharmacie*, May 1834, vol. v.

285.

③ *Comptes rendus*, 1838, vii. 474; 1839, viii. 609; 这一节的问题见 Schorlemmer. *Rise and Development of Organic Chemistry*, 2ed., 1894.

根本的变化。于是柏尔采留斯^①声称：“像氯这种永恒的电负性元素根本不能成为有机基的一部分，因为这种想法是违背化学的基本原理的，其电负性和强亲和性会防止它进入，除非在它自己特有的化合中作为一个元素。”在另一篇文章^②中，他强调无机化学的规律，即他自己的二元学说，必然是有机化学这门新科学的指导原理，这样，他得出苯甲酰氯的分子式为 $C^{14}H^{10}Cl^6 + 2C^{14}H^{10}O^3$ 。他在给孚勒的一封信^③中说：“（杜马的）这种主张必定导致目前这样的化学的整个建筑物垮台，而这个革命却是基于用氯分解醋酸！”

243

此时，李比希觉得不能再同意柏尔采留斯了，他在他办的《化学纪事》上面发表的上述文章的脚注中说：“我不赞成柏尔采留斯的意见，因为它们建立在一大堆没有任何证明的空洞假设的基础上。”关于柏尔采留斯的又一封信^④，李比希说：“我不同意他阐明马拉古梯（Malaguti）发现的化合物的组成所持的见解。恰恰相反，我确信这些物质是通过简单的取代作用产生的。”于是，李比希和杜马联合起来，发表一个研究纲领，在他们两人共同指导下并在不列颠协会的资助下进行研究，而把柏尔采留斯撇在一边。这两人实际上并不协调，正如柏尔采留斯所预言，他们很快就分道扬镳了，尽管他们还总是彼此互相尊重。许多年来，他们都是化学界的思想领袖。

至于谈到对于柏尔采留斯非常重要的无机化学，李比希说：“所以，以此为限，我们都遵循着无机化学的原理；但超过了这个限度，它们就把我们放在困难的境地了（wo sie uns verlassen），我们需要新的原理。”所有这些柏尔采留斯都敏锐地感觉到，他看到自己以前的伟大的权威性正在不知不觉地成为过去。杜马又给了他一次打击，杜马说：“这些电化学概念，赋予基本原子以这种特殊的极性，它们是否的确根据那么明显的、可以使我们像信条一样接受它们的事实呢？如果我们仅仅把它们看成假说，它们有没有与事实相适应的属性呢？它们能不能解释这些事实呢？我们能不能十分确定地把它们当成化学研究的有用的指南呢？我们必须承认，事实并非如此。”

本生关于二甲胂基的研究确实支持了柏尔采留斯。柏尔采留斯

① *Annales de chimie*, 1838, lxvii. 309.

② *Annalen*, 1839, xxxi. 1.

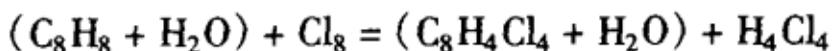
③ *Annalen*, 1839, xxxi. 113; 见 *Traité*, Fr. tr., 1849, v. 26f.

④ *Annalen*, 1839, xxxii. 72; 见 Crum Brown, *B. A. Report*, 1874. 45.

写信给孚勒说：“这是辗过并且压碎杜马理论的摇摇晃晃的寨栅的胜利车。”

柏尔采留斯论取代作用

现在我们必须说明，柏尔采留斯是怎样用他的根基学说去解释取代作用的事实。1837年，马拉古梯证明氯可以取代乙醚中的氢。根据杜马的方案，最简单的表示法是($C = 6, O = 16, H = 1$)：



但因为其中包含氯对以太林基 C_8H_8 的取代，柏尔采留斯宁愿把“gechlortes Aether”(氯化乙醚)看成 $C^4H^6O + C^4Cl^4$ ，即氧化甲基和氯化碳的二元化合物。但是，这式子中不再含有母物乙醚的乙基却有完全不同的结构。柏尔采留斯把杜马的三氯醋酸写成为 $H^2O + C^2O^3 + C^2Cl^6$ ($C = 12, O = 16$)，即草酸 $H^2O + C^2O^3$ 和氯化碳化合，而把母物醋酸写成为乙酰基三氧化物的水合物 $C^4H^6 + 3O + H^2O$ 。

244

柏尔采留斯主要依靠他的直觉，即他对化合物的性质的广博的知识，想出这些奇怪的化学式。他在给孚勒的一封信中说：“当我看见一个错误的理论时，即使正确的理论是什么我还不知道，即使错误的地方我自己也还没弄清楚，我就觉得它是错的，就好像听到乐曲中一个错误的音符一样，这跟我们认识坏的形式[不谐和的节奏(insozialer Takt)]时是通过感觉而不是通过理性一样。”

但是，这些见解被梅尔森(Melsens)的实验彻底驳倒了。梅尔森是杜马的助手，他发现^①三氯醋酸的性质和醋酸相似，它们的盐和酯也彼此类似，三氯醋酸通过汞齐或锌加稀硫酸的作用迅速地转变为醋酸，氯单纯地被氢所取代。因此，醋酸和三氯醋酸必然有相似的分子式。柏尔采留斯承认了这点，把分子式重写为($C = 12, O = 16$)：



他把三氯醋酸称为“Chlorkohlenoxalsäure”(氯化碳草酸)，他把按这种方

① *Comptes rendus*, 1842, xiv. 114.

245

式生成的化合物称为偶合物“*Paarlinge oder gepaarte Verbindungen*”。他说：^①“形成偶合的物质有许多种：复基或二无非氧化物，例如碳化氢、氮化物、氯化物、复基的氧化物或氯化物，以及甚至我们能设想是偶合化合物本身的化合物，这些全都可以同活性氧化物偶合。”并且“偶合化合物不仅属于起酸或碱的作用的物体，它也可以出现在完全中性的物体中……存在有复合基，它们和氧、硫、卤素的化合物有很大趋势产生偶合化合物，偶合化合物的一部分[*composé actif*（活性组分）]保持和其他物体化合的性质，而另一部分我们称为偶合基团(*copula*)，除去某些例外，完全失去化合的趋势。”

罗朗^②尖刻地说：“热拉尔笔下无意写出的一个字眼竟这样地变成了二元学说的辉煌概念。从现在起，一切都‘偶合’起来了……所以，譬如要做乙酰替苯胺，就不必用醋酸和苯胺，只要把偶合的草酸和偶合的氨再偶合就行了……究竟什么是偶合基团呢？偶合基团是虚构的东西，有了它和它化合的化合物的所有化学性质都被掩盖起来……这简直是罪恶昭彰的欺诈。”

柏尔采留斯在他的新的三氯醋酸的化学式中，实际上承认了偶合基团中氢被氯取代了，但没人打算接受他所提出的新见解。这些式中所含的重要的真理之光却在很久之后留给柯尔伯(Kolbe)来说明。

在李比希的冗长但重要的关于有机酸的论文中，对柏尔采留斯的学说又进行了一次攻击。^③在此之前，格雷姆所做的关于磷酸的研究已经修正了柏尔采留斯关于盐的组成的学说。^④

格雷姆

托玛斯·格雷姆(Thomas Graham)1805年出生于格拉斯哥，就学于汤姆逊，1830年为安德逊学院的教授。1837年他继任特尔涅为伦敦的

① *Traité*, 1849, tome v. 43; 这名词来自热拉尔。

② *Chemical Method*, 1855, 204.

③ *Annalen*, 1838, xxvi. 113—189; 用下面的话结尾：“Durch die Nacht fahrt unser Weg zum Lichte.” *Ostwald's Klassiker* No. 26. 柏尔采留斯对这篇论文的严酷批评使他和李比希不和睦。

④ *Phil. Trans.*, 1833, 253; *Alembic Club Reprint* No. 10; *Chemical and Physical Researches by Thomas Graham*, privately printed, Edinburgh, 1876, 521f.; 论格雷姆见 *Thorpe Essays*, 1902. 206.

大学学院的教授,1855 年他辞去该职,因他被委任为造币局局长。他死在 1869 年。在格雷姆的重要的物理化学研究中,涉及用木炭吸附盐(1830)、气体的扩散(“格雷姆定律”;1828—1833)、气体通过管子的流逸(1846)、物质的胶态(1849)、渗透(1854),以及金属对氢的吸附(1866—1869)。他研究砷酸盐和磷酸盐,证明正磷酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐不是像柏尔采留斯(对于他知道的两种)所设想那样是三个同分异构的磷酸酐的盐,而是从三个确定的酸衍生出来的,酸中都含有

全部或一部分可被碱取代的水。

“我推测所谓自由态的磷酸变体,

以其通常的比例与碱化合,这个碱就是水。”所以,磷酸的三种变体可有如下的组成:

磷 酸	$\text{H}^3\ddot{\text{P}}$	$3\text{HO} + \text{PO}_5$	$3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$
焦磷酸	$\text{H}^2\ddot{\text{P}}$	$2\text{HO} + \text{PO}_5$	$2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$
偏磷酸	$\text{H}\ddot{\text{P}}$	$\text{HO} + \text{PO}_5$	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$

第一组符号(来自柏尔采留斯,见 174 页)为格雷姆所采用;第二组符号是用通常的记法重写的($\text{H} = 1, \text{O} = 8, \text{P} = 31$);第三组符号是现在使用的。显然,如果把酸看成酸酐的话,酸的个性就表示不出来;它们的组成中含有化合水是非常必要的。格雷姆用同样方式表示磷酸盐,例如,他把通常的磷酸钠的式写成 $\text{Na}^2\text{H}\ddot{\text{P}}$,偏磷酸钠的式写成 $\text{Na}\ddot{\text{P}}$ 。



246

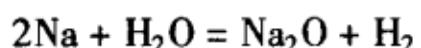
247

多 元 酸

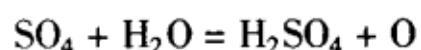
李比希援引格雷姆的著作后指出磷酸失水以后改变它们饱和碱的能力。他证明,有些有机酸,像磷酸一样,能同一个以上的碱基化合

成盐,这盐不是复盐,也就是说有这样的酸,一个分子酸能和几个分子碱化合。像氯尿酸、袂康酸、鞣酸、柠檬酸等都是多元酸。多元酸加热后往往失去水并降低其碱度。这些酸含有“三个能被碱取代的水原子”。此结果还可用戴维^①和杜隆假说(1815)更简单地加以解释,即“酸是特殊的氢的化合物,其中氢可被金属取代,中性盐和酸是同类化合物,只不过酸中的氢为当量的金属所取代”。

按照李比希的说法,戴维“使酸的饱和量(能力)依赖于其中所含的氢”。这和 1840 年伦敦皇家学院教授 J.F. 丹尼尔(Daniell)提出的盐的学说相符。^②除了酸和碱,盐类溶液电解时也放出氢和氧,其比例与电解水放出氢和氧的比例相同。柏尔采留斯的学说中,电流似乎担负双重任务:一方面把盐($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$)分解为碱和酸(Na_2O 及 SO_3),另一方面,把水分解为氢和氧。但如果把盐看成 Na_2SO_4 ,则它应该被电流分解为 2Na 和 SO_4 , 2Na 同水反应生成钠碱并放出氢气:



SO_4 与水作用生成硫酸和氧:



“这些第二步反应与第一步反应之间呈相同的比例关系,但是对电流没有影响。”按照丹尼尔的学说,硫酸可表为基 SO_4 同 H 的化合物 H_2SO_4 ,这与戴维的理论是符合的。

罗 朗

奥古斯·罗朗(August Laurent)1808 年生于朗格利附近的拉·佛里。他是杜马的学生,不久成为杜马的助手。罗朗的大半生是在穷困中度过的。他在波尔多当了八年教授,那儿的实验室很不合用,于是他赴巴黎和热拉尔合作,但因为没有收入,他不得不到造币厂当化验员,那儿有一个潮湿的地下室当实验室,只供给一些普通的化学药品。他

① Davy. *Phil. Trans.*, 1815. 203; *Works*, vol v. 492, 510.

② *Phil. Trans.*, 1839, 1840, 1844; *Elements of Chemical Philosophy*, 2nd ed., 1843. 533.

1853 年死于肺病。^①罗朗和热拉尔都被他们的法国同事所排斥。荷夫曼 1851 年和格雷姆一起去巴黎,说他们受到了法国化学家的款待,“allerdings moins les deux”^②(即罗朗及热拉尔),他们“verkehrten nur wenig mit ihren Fachgenossen; es war, als ob eine Art von Interdikt auf ihnen gelegen hätte”。^③看到当时最出色的两个化学家被他们的同事这样欺负,的确十分痛心。热拉尔一直到死前一年才得到过期的承认。

罗朗是精巧的实验家和尖锐的批评家,在理论上热衷于分类。他的有名的《化学方法》

(*Méthode de chimie*)是他死后一年 1854 年出版的。毕奥(Biot)在这本书的引言中写道:“Cet ouvrage, rempli d’idées nouvelles… vous offre les convictions intimes d’un homme qui a enrichi la science de découvertes nombreuses et inattendues… il attachait tant d’intérêt à laisser à près lui cet héritage, qu’il a travaillé à le finir, jusque dans les bras de la mort。”^④作者的真诚与热情在书中每一页都发挥出来;他的逻辑心灵永不萎缩,在新命名法中把氨矾叫成东方语 atolan-telminojafin-weso,或把硫醇叫成斯拉夫语 lifavinaf。

1832 年,罗朗完成了萘及其衍生物的研究且发现蒽,1836 年他把蒽氧化制得蒽醌。1836 年他把萘氧化制取邻苯二酸,他发现把邻苯二



图 90 A. 罗朗(1808—1853)

249

250

^① Yorke, *J. Chem. Soc.*, 1855, vii. 149; Grimaux, *Revue Scientifique*, 1896, vi. 161, 203, 这上面写的出生日期是 1808 年 9 月 14 日,一般把他的出生日期写为 1807 年 11 月 14 日; de Milt, *Chymia* 1953, iv. 85.

^② “当然没他们两人”。——译注

^③ “很少和他们的同事来往;这仿佛是一种禁令似的。”——译注

^④ “这部充满新奇思想的著作……把一个人的深信奉献给你们,这个人以无数意想不到的发现丰富了科学……他对死后留下的这份遗产极感兴趣,他努力工作一直到死把它完成。”——译注

酸加热,它很快失水变成酸酐。1841年,他研究酚及其衍生物,证明这种物质和1834年隆格(Runge)在煤焦油中所发现的“石炭酸”完全一样;但与莱亨巴赫(Reichenbach)1832年在木焦油中发现的杂酚油不同。

当柏尔采留斯指责杜马提出“荒谬的理论”,认为在取代产物中氢和氯的作用一样时,杜马答辩道:“罗朗把我的理论加以夸大地推广,我不能对此负责。”但当他发现三氯乙酸,证实这个假设还是相当可靠时,杜马似乎又声称这是他自己的理论。于是罗朗相当尖刻地说:“Si la théorie tombe, j'en serai l'auteur, si elle réussit, un autre l'aura faite”。^①他把氯能起氢的作用的理由解释为与氯作用的基有很大的倾向保持自己的类型不变。他把这样一组稳定的原子开始称为基,后来称为核(“noyau”),他还谈过“基本核”和“衍生核”,^②衍生核是由基本核通过取代导出的。柏尔采留斯和李比希没把这种想法当成一回事,但罗朗在1837年他的学位论文中证明这可以构成有机化合物分类的基础,格美林在他的《手册》中正是这么做的。他认为,基本核是一个角柱,其中角顶为碳原子,而棱为氢原子所占据,这些棱可以取去,但是为了防止分子瓦解,棱上必须代以其他原子(例如氯)生成衍生核。也可以加入氢、卤素或氧生成“超氢化物”等。

杜马的类型论

杜马的醋酸氯化的实验结果可能还受到罗朗的影响,他在1839年得出结论:“有机化学中存在某些类型,甚至当容纳氢的位置为引入的等体积的氯、溴或碘所替代时,类型仍然保持下来。”^③1840年^③,他把类型区分为化学型和机械型:化学型是“含有相同当量数的物质,以同样方式化合,并表现相同的基本化学性质”,机械型是有相同化学式或分子式的物质,由取代产生,但最显著的化学性质根本不同。机械型

^① 如果理论垮了,我就成了它的倡导者;如果理论成功了,它就成为别人提出的了。——译注

^② *Annales de chimie*, 1836, lxi. 125; *Chemical Method*, transl. by Odling, 1855.

^③ *Annalen*, 1840, xxxiii. 179, 259; *Mémoires de chimie*, Paris, 1843.

是从瑞瑙处借用的，在罗朗的著作中已有化学型的萌芽。我们可举一些例子：

化学型	机械型
醋酸	$C_4H_8O_4$
氯醋酸	$C_4H_2Cl_6O_4$
	沼气
	$C_2H_2H_6$
	甲醚
	C_2OH_6
	蚁酸
	$C_2H_2O_3$
	氯仿
	$C_2H_2Cl_6$
	氯化碳
	$C_2Cl_2Cl_6$

1840年，李比希的 *Annalen* 上面发表了一封讽刺信，署名是“S.C. H. Windler”（即 Swindler，骗子），实际上是孚勒写的，但是信是用法文写的，注明的发信处是“巴黎”。信中嘲笑了杜马过分推广取代理论。机灵的作者把全部醋酸锰的原子全部用氯取代，所以从 MnO 、 $C_4H_6O_3$ 他得到 Cl_2Cl_2 、 $Cl_8Cl_6Cl_6$ ，但取代后的产物忠于自己的类型，尽管它全部都是氯，却显著地表现出醋酸锰的性质。在脚注又添上一句特别冒失的话，说完全由氯纺成的线、织成的漂白织物在伦敦发卖，并且“大家都抢着买”！

热拉尔的渣余学说

和罗朗有密切联系的是热拉尔。查理·热拉尔 (Charles Gerhardt)^① 1816 年生于斯特拉斯堡，他师从李比希和其他德国化学家，最后在巴黎工作。1844 年他成为蒙彼利埃的教授，但弄不到实验室。1855 年他成为斯特拉斯堡的教授，1856 年死在那里。热拉尔完成了有机化学的许多重要研究工作，其中最有名的是 1852 年有机酸酐的研究。他写了两本教科书，分别是《有机化学概要》(*Précis de chimie organique* , 2 卷, Paris, 1844—1845) 及《有机化学概论》(*Traité de chimie organique* , 4 卷, Paris, 1853—1856 及 1860—1862)。头一本在法国和英国都受到冷遇，

252

^① E. Grimaux and Ch. Gerhardt, Junr., *Charles Gerhardt, sa vie, son œuvre, sa correspondance, etc.*, Paris, 1900; Wurtz. *Moniteur Scientifique*, 1862, iv. 477; Thorpe. *Nature*, 1918, ci. 165.

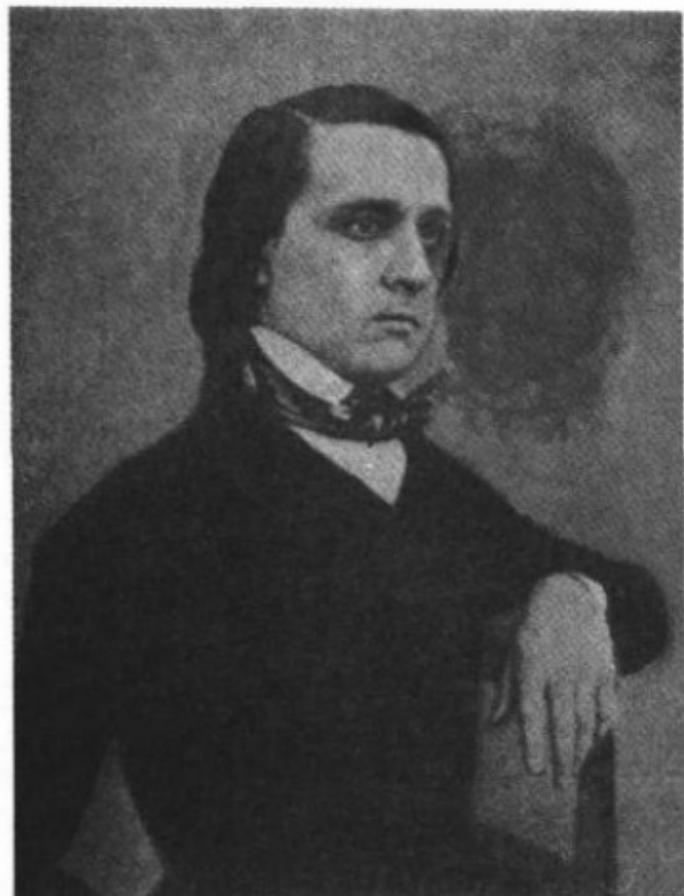
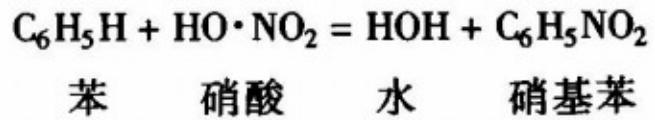


图 91 C.热拉尔(1816—1856)

分解。^①这种反应补充了加成(道尔顿)和取代(杜马)两种过程。他发现当两个分子起反应时,每个分子都消去一部分,化合成简单的化合物(水、氢氯酸等),同时“渣余”(residues)或“基”也化合在一起:



这些“渣余”不一定能存在于自由状态,它们只是表示化学反应的可能方式。对于热拉尔来说,根基只有纯形式上的意义;他的方程式仅仅表示“les relations qui rattachent les corps entre eux sous le rapport des transformations”^②。特别是“化学构造式不一定表示原子的配置”。^③他在自己的著作中一再重复这点。按照一种物质参加的各种特殊的反应,同样一种物质可以有几个纯假设的化学式。假如从热拉尔的著作中读出他预见互变异构物质的意思,那恐怕太过分了一些,因为他并没有打算用符号来表示结构。

但英国的格里高里(Gregory)却赞赏过这本书。热拉尔不顾李比希的警告,批评他所不能同意的工作特别直率,因而激起别人的愤怒,妨碍了自己名望和成功。

虽然他的理论观点与当时大多数权威存在分歧,终究还得承认他是正确的,他对像威廉姆逊(Williamson)和凯库勒(Kekulé)这些很有独立见解的思想家的影响也是很大的。

1839年,热拉尔注意到一种新型的反应,他最初称之为配偶(“accouplement”),后来称为复

① *Annales de chimie*, 1839, lxxii. 198; *Traité*, iv. 566.

② “关于变化时联系物体彼此之间的关系”。——译注

③ *Traité de chimie*, iv. 566; cf. 563, 568, 576, 580, etc.

热拉尔的两体积式和相对原子质量

柏尔采留斯把有机酸的当量定为它和 1 克氧化银分子化合的重量。因为他假定氧化银的化学式为 AgO ($\text{Ag} = 2 \times 108$)，他定出的酸的相对分子质量及酸的化学式都是实际的两倍。柏尔采留斯还假定有机酸的分子式中包括酸酐的式，因为这分子式中，除酸酐以外必须含一个水分子，所以醋酸的分子式为真正分子式的两倍，如此等等。还应该注意在很长一段时期中，“当量”的含义是指我们现在所说的相对分子质量或相对分子质量的若干倍。李比希(热拉尔直到 1842 年)应用所谓“四体积式”(即现在所用“两体积”式的两倍)表示和“四体积”氢(H_4)占据相同空间的物质的量。他们把这些量叫“当量”，这使得情况更加混乱。柏尔采留斯对乙醇及乙醚曾使用正确的二体积式(194 页)。杜马特别强调蒸气密度测定的重要，但他用的相对原子质量 ($\text{C} = 6, \text{H} = 1, \text{O} = 16$) 并不是基于两体积式。

254

1843 年，热拉尔指出，^①如果把有机化合物的分子式按当时习用的方式写，则水、氢氯酸、二氧化碳、氨总是以双分子 H_4O_2 、 H_2Cl_2 、 C_2O_4 及 N_2H_6 或它们的倍数在反应中消去。于是他得出结论：如柏尔采留斯的化学式对于简单无机化合物 (H_2O 、 HCl 、 CO_2 、 NH_3) 是正确的，则他的有机化合物的分子式就应该减半。这样一来，醋酸应是 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ($\text{C} = 12, \text{H} = 1, \text{O} = 16$) 而不是 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ 或 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (见 203 页) 或 $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_4\text{O}_2$ ($\text{C} = 6$)。李比希采用最后一个式子引出“乙酰”基，许多有机酸的分子式实际上表示酸酐，且正如我们所知，一元酸的酸酐是从两个分子酸导出的。氯醋酸的分子式是 $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ ，所以不可能由水 + 酸酐组成；同样醋酸银 $\text{C}_2\text{AgH}_3\text{O}_2$ 也不可能含有氧化银 (Ag_2O ，根据热拉尔)：“我们的酸中没有水，我们的盐中没有氧化物。”

重式可表示为以当量 $\text{C} = 6, \text{O} = 8$ 等表出的重量，如把这些加倍，使用相对原子质量 $\text{C} = 12, \text{O} = 16, \text{S} = 32$ 等，则化学式同无机化学式符合。这同把柏尔采留斯的有机化合物的分子式减半是一回事。实际上，热拉尔用的是柏尔采留斯的相对原子质量，但他没有说出这点。

^① *Annales de chimie*, 1843, vii. 129; viii. 238.

255 他用的碱金属和银的正确的相对原子质量只有柏尔采留斯用的一半,因为他假定金属氧化物通常按照水的类型构成—— Me_2O 。所以像锌和铜等其他金属的相对原子质量只有正确的数值的一半,因此他的相对原子质量系统还不如废弃了的柏尔采留斯的系统来得准确。按照热拉尔的“新”相对原子质量,挥发性化合物的化学式同“两体积”(即2克氢的体积)的重量符合。热拉尔没有把这个结果当做自己的唯一指导原则,也没有强调过阿伏加德罗假说的价值。如同柏尔采留斯早先一样,他也利用原子热定律和同晶型定律,但也没有系统地应用于金属上面。

1846年,罗朗把热拉尔的相对原子质量取为元素出现在1克分子它的任何化合物中的最小量。他把“当量”定义为在反应中取相同数值的重量,或者在生成或分解时化合物完成相同作用的重量。^①他指出热拉尔定义的相对分子质量为占有两体积时的重量就有些例外,这时必须采用四体积重量。^②这些设想的例外(H_2SO_4 、 NH_4Cl 、 PCl_5 等),正如后来康尼查罗认识到的,都是加热分解的物质。

但是,热拉尔在他的《化学概论》中,除去他死后出版的最后一卷以外,仍用老的化学式。正如他所解释的,必须这样做,书才能有买主,因为化学家一般不用他的新相对原子质量。

当时化学界盛行着不可容忍的混乱:应用各式各样的相对原子质量,同一样东西的化学式或分子式加倍起来。显然,每一个化学家都认为自己有一套化学式是有独立见解的标志。1861年凯库勒写出醋酸的19个不同的化学式,不过20年之后绍莱美尔(Schorlemmer)说:“回顾这些讨论,我们好像进入一个已往的时代。”^③

256

康尼查罗

柏尔采留斯用带横的符号表示双原子得到的化学式与基于格美林的当量所得到的极其类似,例如 HO 和 HO ,如果把横去掉(经常如此),那就不知道用的是什么系统的相对原子质量了。后来凯库勒和

① *Chemical Method*, tr. Odling, 1855, 7, 80.

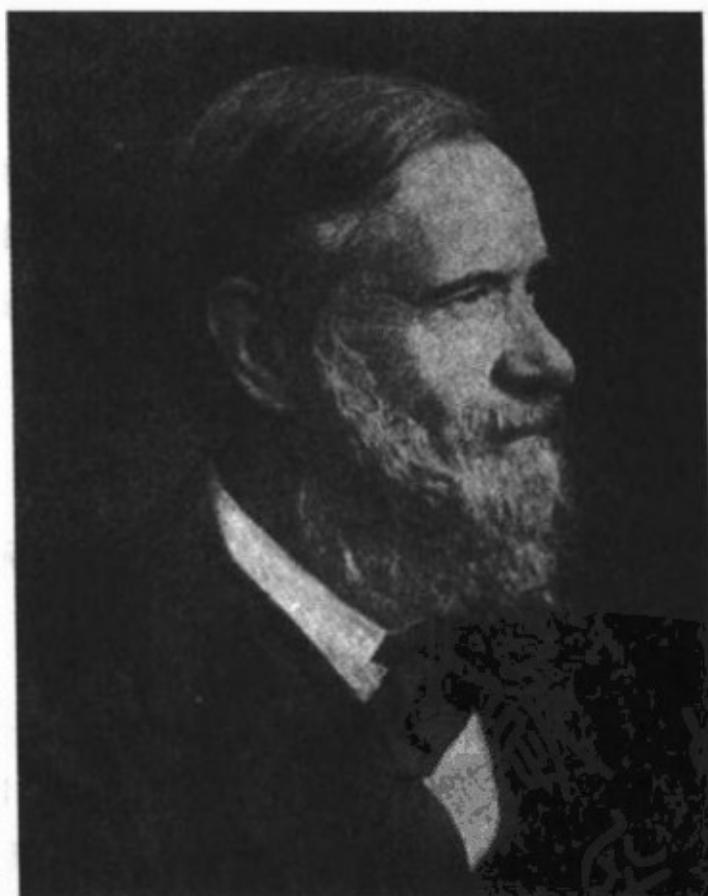
② *ibid.*, 81,

③ Roscoe and Schorlemmer. *Treatise on Chemistry* vol. iii part. 1. 22.

武兹用带横的符号表示热拉尔的相对原子质量,这就使符号更加混乱。每一位化学家都有自己一套符号这倒无关紧要,但威廉姆逊和热拉尔的工作发表后,似乎倾向于达成某种一致的协议。

为此,各国主要的化学家在 1860 年 12 月在卡尔斯鲁厄集会。不出所料,会议没有达成任何协议。杜马主张确有两门化学:无机化学和有机化学。康尼查罗指出:这两个分支用的是不同的相对原子质量。最后决定,每位化学家继续用他爱用的相对原子质量系统。闭会期间,散发了康尼查罗写的一个小册子,洛塔尔·迈耶尔读过后说道:“眼前的阴翳消失了,怀疑没有了,使我有一种安定的明确的感觉。”这个小册子是用意大利文写的,题目是《化学哲学教程概要》(*Sunto di un corso di filosofia chimica*),1858 年发表在《新试验》(*Nuovo Cimento*)上,并在 1859 年于彼萨、1890 年于罗马再版。洛塔尔·迈耶尔的德译本在 1891 年出版。^①这书所述的观点成为洛塔尔·迈耶尔的经典著作《近代化学理论》(*Modernen Theorien der Chemie*)的基础,这本著作 1864 年初版,许多化学家都是由这本著作中获知阿伏加德罗的理论和康尼查罗的见解的。

斯坦尼斯劳·康尼查罗 (Stanislao Cannizzaro) 1826 年生于巴勒摩,^②他先在那儿上学,后去那不勒斯学习,1850 年在彼萨做皮立亚 (Piria) 的助手。他的第一个关于氯化氯的研究工作,是在巴黎的谢福瑞的实验室和克乐厄 (Cloëz) 合作的,论文发表在 1851 年。1851 年,他被派去阿列山德拉;1853 年发表他的重要研究工作:钾碱与苯甲醛作用制取苄醇(“康尼查罗反应”)。1855 年,他成为热那亚的教授,最初那儿没有实验室。1861 年他去巴勒摩,



257

图 92 S.康尼查罗(1826—1910)

① Ostwald's *Klassiker* No. 30; 英译在 *Alembic Club Reprint* No. 18.

② Tilden. *Memorial Lecture*, *J. Chem. Soc.*, 1912, 1677.

1871 年去罗马,任那儿的议员,他死在 1910 年。

康尼查罗最先了解他的同胞阿伏加德罗的工作的全部意义。^① 测定挥发性物质的蒸气密度可求出其相对分子质量。挥发性物质的蒸气密度与标准物质的蒸气密度之比即是它们相对分子质量之比。把最轻的气体——氢选为标准,但是因为氢分子含有两个原子(显然可从阿伏加德罗所用的推理方法得出,见 176 页),故蒸气和氢的密度比乘 2 以后就可求出蒸气的相对分子质量,蒸气的相对分子质量等于相对原子质量之和,相对原子质量采用 $H = 1$ 为标准。

258

因此,元素的相对原子质量是在其任何挥发性化合物的相对分子质量中所含的最小重量。在一系列挥发性化合物中,相对分子质量所含某一元素的重量总是某一数值的整数(包括 1 在内)倍,这个数值必须用来做该元素的相对原子质量。这样求出的相对原子质量与原子热定律相符合,所以原子热定律可以在不能测定蒸气密度的情况下使用。

按照梯尔登(Tilden)的看法,康尼查罗的真正贡献在于他决定性地证明“事实上,只有一门化学科学和一套相对原子质量”。1859 年,凯库勒^②说,如:“把化学相对分子质量与蒸气的比重比较时,可以看出,对于几乎所有的化合物和所有的碳化合物,两者完全一样”。热拉尔虽然为他的“二体积式”出现所谓的例外而困惑不解,但他仍毫不迟疑地把化学式写成 H_2SO_4 、 PCl_5 、 NH_4Cl 等,因为这些式子有化学上的证据。化合物受热离解引起的困难,是康尼查罗在 1857 年首先解释清楚的(见 271 页)。

热拉尔的一元学说

1841—1842 年间,热拉尔提出一个根据经验公式来分类有机化合物的方案,他把有机化合物排成他所谓的“燃烧阶梯”(“échelle de combustion”),把动物物质挑在顶端,把二氧化碳、水、氨排在底下,后来他使这种想法更加有用。

热拉尔在他著的《有机化学概要》(1844—1845)一书中用的是经验式,

^① Graebe. *J. prakt. Chem.*, 1913, lxxxvii. 145, 论分子学说的发展。

^② *Lehrbuch*, i. 233.

他指出乙醇有七个不同的组成式，“每一个只能表示一两个反应”。正如他所说：“autant de réactions, autant de formules rationnelles.”^①他把有机化合物分成族，每一族物质都含有相同的碳原子数。结果连酸和它的酯都属于不同的族，这种任意的系统甚至连罗朗都反对：“一种经验式(formules brutes)的系统太死了，如果我们采用它，会使一大堆有趣的关系晦暗不明。”

热拉尔使人们注意到他命名为同系列的化合物，即一系列的化合物，其中相继的化合物相差 CH_2 的倍数。^②“这些物质按相同的化学方程式进行反应(se metamorphosent)，只要知道其中某一个物质的反应就可以预言其他物质的反应。”这点在理论上和实践上都构成有机化学的魅力之一。

他举出下面的同系列的例子：^③

CH_4O	CH_2	CH_2O_2	CH_4SO_4	CH_3Cl
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	C_2H_4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$
.....
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{SO}_4$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}$

1842年，席尔(Schiel)就已经指出存在醇的同系列，含有基 $n\text{R} + \text{H}$ ，其中 $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_2$ ($\text{C} = 6$)，杜马证明脂肪酸之间也存在类似的关系，但是，把这种规律性加以推广并命名为同系现象的还是热拉尔。

在他的小书《一元学说的化学导论》(*Introduction à l' étude de la chimie par le système unitaire*, Paris 1848)中，热拉尔说：“所有物体都可看成是单一的分子，其中原子排列成一定的顺序，化学反应只能相对地表明这种顺序。每一种单质或复质可以看成是一个建筑物，看成一堆原子形成的系统，这种系统就叫做一个物体的分子。”多年以前，似乎柏尔采留斯就持有类似的观点，他在给孚勒的一封信^④中说：“苯甲酸作为一个酸，在苯甲酸中出现的既不是苯，也不是苯甲酰基，也不是与化合物的其余部分不同的可燃复基；说得更恰当一点，它破裂成什么样的部分完全要看物体分解时的条件。它能分解成什么样的部分，我们必须知道，但如果说是它就是由这些部分组成的，那就不对了。”然而，柏尔采留斯并没有坚持这种看法。

① “有多少反应，就有多少合理的化学式。”——译注

② *Précis*, 1845, ii. 492.

③ *Introduction à l' étude de la chimie par le système unitaire*, Paris, 1848, 291.

④ *Hjelt. Gesch. der organ. Chem.*, 1916. 78 中引用。

260

荷 夫 曼

261

奥古斯特·威廉·封·荷夫曼 1818 年生于吉森, 学过几年哲学和法律以后才改学化学并成为李比希的助手。在波恩短期居留以后, 1845 年, 他应阿尔伯特公爵 (Price Albert) 的召请去伦敦新建的化学学院, 这学院在 1853 年成为政府机关。1865 年他继米希尔里希在柏林的职务, 于 1892 年死在柏林。荷夫曼的研究范围异常广阔, 以至于得委任好几位化学家为化学会写他的纪念讲演。^① 他讲课讲得很出色, 在伦敦居留时使英国的化学受益不浅。

氨 型

杜马认为, 化合物的性质主要由它的类型决定, 原子的电化特性 (electrochemical functions) 并没有什么重要。荷夫曼研究苯胺的氯和溴的衍生物的结果对这种想法加以修正。这些产物虽然仍是碱性的, 但程度不如母体苯胺, 这是因为卤素成分有负性或成酸的特征。甚至热拉尔也不得不承认, 虽然硝酸和钾碱作为一个类型都是从水导出的, 但硝酸含有电负性基 NO_2 , 使之具有酸性, 而钾碱含有一个电正性的原子钾, 使之具有碱性。乙基 C_2H_5 与氢非常类似, 因而乙醇的分子几乎是中性的。这样一来, 不只是柏尔采留斯的相对原子质量, 甚至他

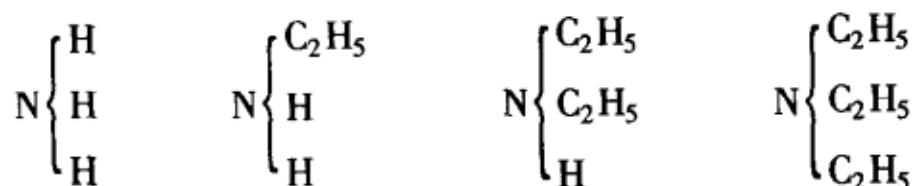


图 93 A.W. 封·荷夫曼 (1818—1892)

① *J. Chem. Soc.*, 1896, 575.

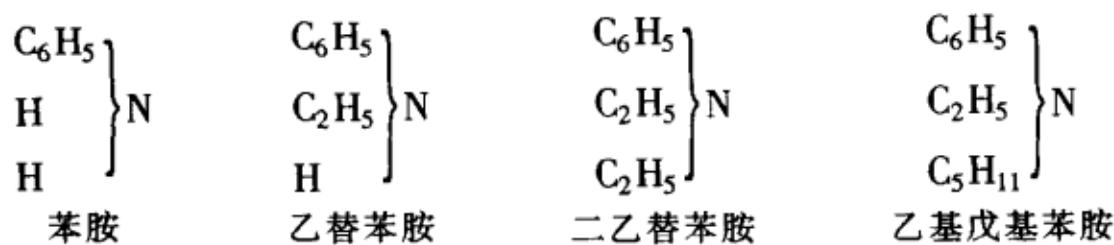
的电化学系统的一部分都并到他的一个主要对手的理论中去。

1849年,武兹通过苛性碱与氰酸酯及氰尿酸酯作用,偶然制得甲胺和乙胺,他指出,它们可以表示为“其中一当量氢为甲基或乙基所取代的氨”,即 NH_2Me 及 NH_2Et 。大约十年以前,李比希就曾预言可能存在这种含有氨基 $\text{NH}_2 = \text{Ad}$ 的化合物。1850年,荷夫曼^①证明通过碘代乙烷和氨起作用,氨中所有氢原子能够相继被乙基取代,生成三种胺,他表之如下:



热拉尔在他的《化学概论》第四卷中称之为伯胺、仲胺和叔胺。柏尔采留斯把有机碱的式写为氨与碳氢化合物偶合。例如,苯胺是 $\text{NH}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^8 = \text{anAk}$,但荷夫曼把它们表为上式,从而创造出氨型。262

下面的制备方法证明这些化学式是正确的:从苯胺和溴乙烷制备乙替苯胺及二乙替苯胺,从乙替苯胺和溴戊烷制备乙基戊基苯胺:



这些物质都是碱性的,能形成盐酸盐,盐酸盐和氯化铵一样,与氯化铂作用生成复盐。

1855年,荷夫曼和卡胡尔(Cahours)制备出磷化氢(PH_3)的类似的衍生物。还发现三乙基铵同一分子碘乙烷化合成盐 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$,这盐和碘化铵类似,它同湿的氧化银作用可得强碱 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ ——一个被取代的氢氧化铵。相应的磷盐——碘化磷(PH_4I)也制备出来了。

威廉姆逊的水型

1846年,罗朗把乙醇和乙醚用与水、氢氧化钾、氧化钾相似的化学式表示:



① *Phil. Trans.*, 1850 及 1851.

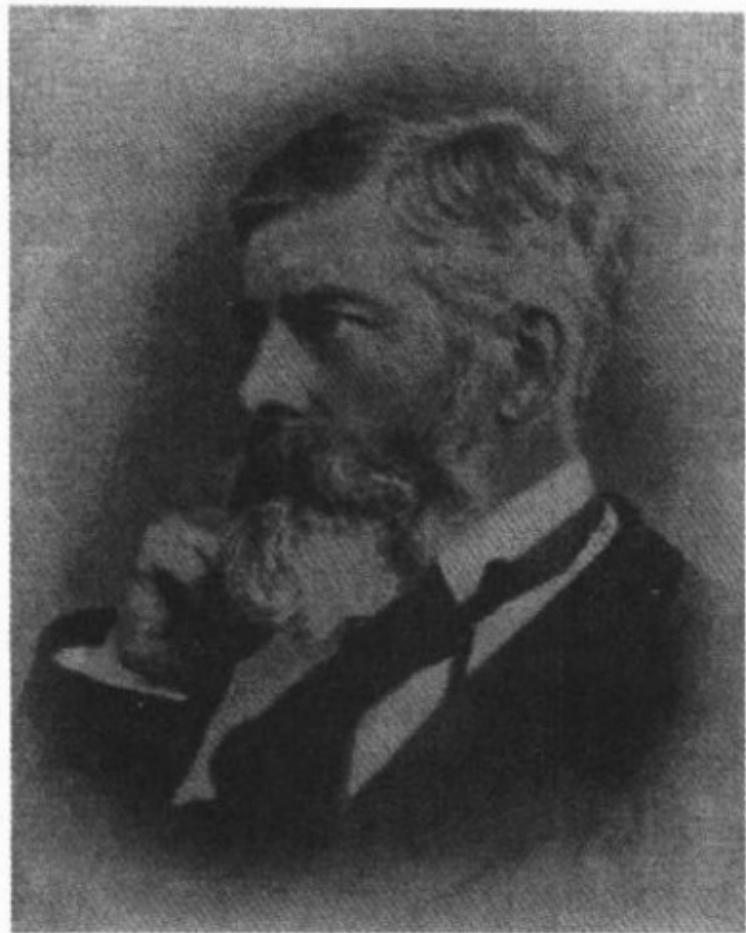


图 94 A. W. 威廉姆逊(1824—1904)

这种“水型”的想法被威廉姆逊所推广。

亚历山大·威廉·威廉姆逊 (Alexander William Williamson), 1824 年生于万兹沃斯, 在海德尔堡求学, 从 1844 年到 1846 年师从李比希在吉森学习, 在巴黎搞了一段时期研究以后, 1849 年他继佛温斯 (Fownes) 任伦敦的大学学院的分析化学教授, 1855 年他继格雷姆任该学院的普通化学教授。1850 到 1860 年间, 他完成重要的研究,^① 但从 1860 年起到 1887 年退休他没发表过重要的东西。他死于 1904 年。

263

威廉姆逊最重要的研究是关于乙醇、乙醚及其有关的化合物的分子式。乙醇和乙醚的分子式曾被写成为 (C = 6, C = 12):

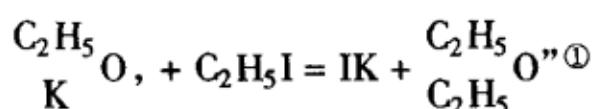
	杜马	柏尔采留斯	李比希
乙醇	C^8H^8, H^4O^2	C^2H^6O	$C_4H_{10}O, H_2O$
乙醚	C^8H^8, H^2O	$C^4H^{10}O$	$C_4H_{10}O$

264

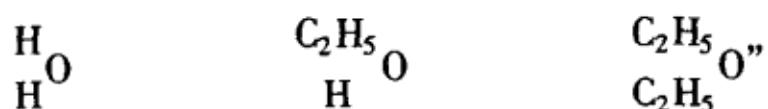
1850 年左右, 柏尔采留斯的(正确的)构造式为李比希的构造式所代替, 李比希把乙醇看成是乙醚的水合物, 但威廉姆逊证明李比希的式子是错的。这样一来, 他给热拉尔的观点提供一个实验的证明, 即乙醇和乙醚在蒸气态占有相等的体积, 它们各有一个“二体积”式, 而按照杜马和李比希的想法, 乙醚有二体积式, 而乙醇有四体积式。威廉姆逊最初的想法是用烃基取代醇中已知的氢, 目的为制备高级醇。他用碘乙烷和乙醇钾(钾与乙醇作用制成的)作用, 预料会得到乙基乙醇, 但是“使我惊奇的是, 这么生成的化合物并没有醇的性质, 它和通常的乙醚完全一样”。

① *Alembic Club Reprint*, No. 16; 1850—1853 年间的论文。

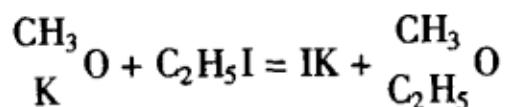
所以,乙醚必定含有两个乙基。“因此,乙醇是 $\frac{C_2H_5}{H}O$, 它与钾的化合物是 $\frac{C_2H_5}{K}O$, 当它和碘化乙基作用, 我们就有:



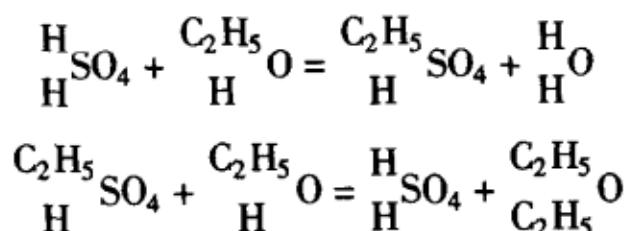
“所以,乙醇是其中一半氢为碳氢基所取代的水; 乙醚是其中两个原子氢均被碳氢基所取代的水, 如下式:



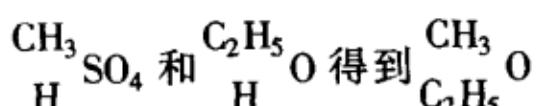
乙醇和乙醚属于水型为从甲醇钾和溴乙烷制备混合醚所证实(混合醚是含有两个不同的烃基的醚)。



生成醚的一般过程(以前认为是催化)现在解释为首先生成烃硫酸, 然后烃硫酸再被醇分解:

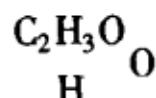


混合醚的制备也证明这种看法是正确的。例如,



“烃硫酸的生成及之后的分解, 对我正如对于化学理论的支持者一样是解释成醚过程的关键。”威廉姆逊就这样证明李比希的乙醇是乙醚的水合物的理论和米希尔里希的硫酸在生成醚的过程中只起催化作用的理论都是不对的。

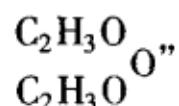
威廉姆逊认出, 醋酸也属于水型, 其中基 C_2H_3O 为乙醛基(ethyl, 现在称为乙酰基), 取代了氢:



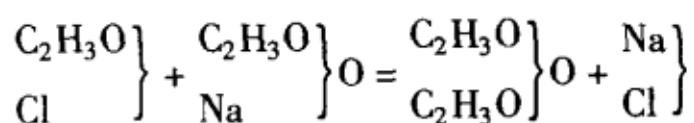
“我相信, 对于全部的无机化学和熟知的有机化合物来说, 只要一

① 威廉姆逊在这些化学式中没用引号, 这些引号是热拉尔使用的。

种简单的类型就足够了,那就是水的类型。”“如果水中的两个氢原子都被……乙醛基(ethyl)所取代,我们就会得到无水醋酸酐:

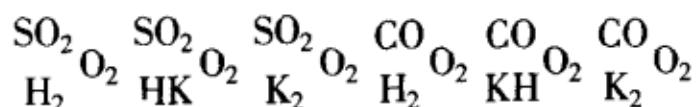


虽然 1849 年德维耶(Deville)已经制备出硝酸酐,热拉尔最初还是认为一元酸的酸酐不存在(因为酸的分子不含一个分子水,见 211 页),但他自己却在 1852 年制备出威廉姆逊所预言过的化合物——醋酸酐,他是用氯乙酰(热拉尔在 1852 年发现的)与无水醋酸钠相互作用进行制备的:

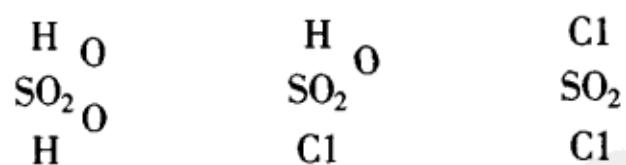


同样地,也可以制备其他的混和酐。所有的化学家都承认热拉尔的这个研究^①极其重要。

266 威廉姆逊从二分子水导出二元酸。例如,硫酸是把 $2\text{H}_2\text{O}$ 中的 2H 代以磺酰基, SO_2 , 碳酸是把 $2\text{H}_2\text{O}$ 中的 2H 用基 CO 置换:

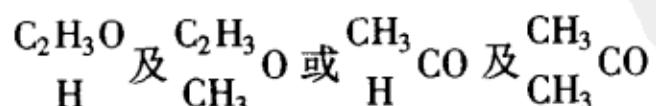


“此处一个一氧化碳原子等于两个氢原子,通过 CO 置换 2H 后,把含有 2H 的氢化物的两个原子结合起来。”他还证明 PCl_5 与硫酸作用,除了生成中间化合物磺酰氯 SO_2Cl_2 以外,还生成氯磺酸(“氯羟基硫酸”):



他认为其中 OH 被 Cl 置换。

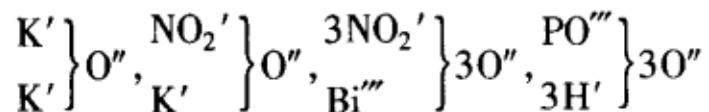
1852 年威廉姆逊得到丙酮和乙醛的正确的结构式:乙醛是“乙醛基的氢化物,丙酮是乙醛的甲基化合物”。



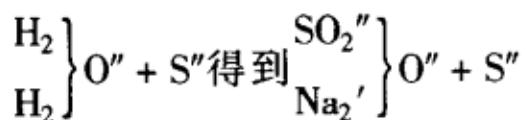
① “Recherches sur les acides organiques anhydres”; *Compt. rend.*, 1852, xxxiv. 755, 902; *Ann. Chim.*, 1853, xxxvii. 285(类型论); *Annalen*, 1853, lxxxvii. 57, 149.

1854 年, 奥德林(Odling)^①推广重型的概念, 并在符号上加撇(例如 SO_2'' 、 Bi''') 表示物质能置换多少氢原子, 1857 年凯库勒和奥德林引入混合型。

奥德林的式的例有;



硫代硫酸钠是由水和硫化氢导出的混合型:



热拉尔的类型理论

在 1853 年关于有机酸酐的论文中, 热拉尔归纳出四种无机类型, 他认为所有有机化合物都是由这四种类型衍生出来的。这些类型“用来表示复分解”, 且在蒸气状态下占有相同的体积(2 体积 H_2)。它们并不表示原子在分子中的位置。热拉尔似乎认为实验根本不可能得出原子在分子中的位置。“当从水型导出一物体, 我就要表明, 对于这个物体, 譬如说是一个氧化物, 就相应有一个氯化物、一个溴化物、一个硫化物、一个氮化物等等, 它们容易进行复分解或由复分解得来, 就和氢氯酸、氢溴酸、硫化氢、氨等容易进行复分解, 或产生这些化合物的复分解类似。因此, 类型是所有物体的比较单位, 同类型的物体容易进行相似的变化或者从相似的变化产生出来。”^②

267

这四种类型就是水型、氢氯酸型、氨型和氢型。它们及其衍生物的分子被当成完整的单位看, 其整个的配置作为一个“*système unitaire*”(一元系统)谈起:

类型	乙基衍生物	苯甲酰基衍生物
$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{O} \{ \\ \text{H} \end{matrix}$ 水	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \{ \\ \text{H} \end{matrix}$ 乙醇	$\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{O} \{ \\ \text{H} \end{matrix}$ 苯甲酸

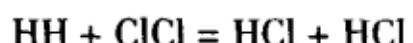
① *J. Chem. Soc.*, 1855, vii. 1.

② *Traité*. iv. 586f.; 这卷成书于 1856 年。

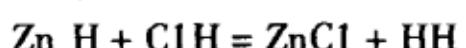
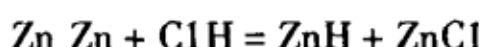
$\begin{cases} \text{H} \\ \text{Cl} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Cl} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{Cl} \end{cases}$
氢氯酸	氯乙酰	苯酰氯
$\begin{cases} \text{H} \\ \text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \end{cases} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \end{cases} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \end{cases} \end{cases}$
氨	乙胺	苯酰胺
$\begin{cases} \text{H} \\ \text{H} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{cases}$	$\begin{cases} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{H} \end{cases}$
氢	乙烷	苯甲醛

硫化物、碲化物、氧化物、酸、碱、盐、醇类、醚类等都属于水型；氯化物、溴化物、碘化物、氰化物、氟化物属于氢氯酸型（热拉尔不了解这些东西应属于氢型）；氮化物、磷化物、砷化物等属于氨型；金属氢化物、烃、金属属于氢型。由基取代这些型中的氢生成更复杂的化合物。根据这个分类方案可以预言大量的未知化合物。^①

热拉尔^②明确地区分开氢基及氯基、H 及 Cl、自由的氢及氯、H₂ 及 Cl₂。他说，许多所谓加成反应，实际上是复分解：

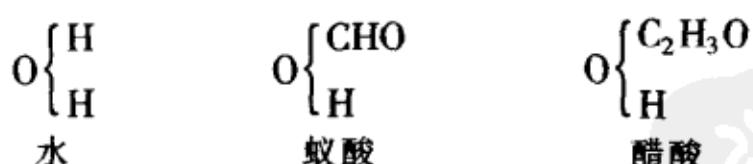


但是他把这种反应方式过分地加以推广，例如，推广到方程式：



（Zn 为现在相对原子质量的一半）

重要的一步是把类型理论和根基学说结合起来。^③他把脂肪酸看成是用基取代水型中的氢衍生出来的：



按照它们能置换 1 个、2 个或多个氢原子，热拉尔把这些基称为单原子的、双原子的，等等。但单原子酸基 C_nH_{2n-1}O 可以看成蚁酸中与 H 结合的羧基 CO 和在高级脂肪酸中的烃基 C_nH_{2n+1} 组成，因此，乙酰基 C₂H₃O 可看成是羧基与甲基结合：CO + CH₃。这点被强碱和醋酸盐一

① 见 *Traité*, iv. 612—613 中的表。

② *Traité*, iv. 568, 593.

③ *Traité*, iv. 604—610.

起加热生成甲烷所证实。正如柯尔伯所证实,醋酸钾电解时得到二氧化碳、氢和甲基(实际上是乙烷 C_2H_6)。乙酸不仅是 $O\left\{ \begin{array}{c} C_2H_3O \\ H \end{array} \right.$, 而且还是 $O\left\{ \begin{array}{c} CO(CH_3) \\ H \end{array} \right.$, 其中乙酰基被热拉尔称为偶合基, 即由两个或两个以上的基组成的基。“每一个都使人想起一种特殊的复分解系统”。类似的想法也用到硝基化合物上面。^①

总结和补充

269

取代学说和类型论

让·巴普替斯特·杜马(1800—1884),巴黎的教授,进行蒸气密度的研究(1826),同布莱一起提出以太林学说(1828)——乙醇、乙醚和酯都可从乙烯衍生出来。杜马发现草酰胺(1830),并制定测定有机氮的燃烧方法(1830)。认识木精中含有一个醇(甲醇),以及甲基(杜马和贝立果,1836),并认知谢福瑞于1818年在鲸蜡中发现的 ethal 也是一个醇(现在称为鲸蜡醇),建立起一般的醇系(杜马和贝立果,1836)。研究肉桂基的衍生物(杜马和贝立果,1834),认识氢被氯取代(1834年起);研究腈(有机基的氰化物)水解成酸与胺;研究乙酰胺(杜马、马拉古梯和勒布朗 1847)。杜马准确地测定相对原子质量(1840—1859)。大约在1840年以后,杜马和李比希分享以前属于柏尔采留斯的权威性。

奥古斯特·罗朗(1808—1853),一度是波尔多的教授,后来成为巴黎造币厂的化验员,最初同杜马一起研究。他发现蒽(杜马和罗朗,1832)、䓛和芘(1837),发现联苯酰(1836)、蒽醌(1836,1840发表)、苯二酸(1836)、己二酸和庚二酸(1837)和靛红(1841)。罗朗鉴定出苦味酸[乌尔夫(Woulfe, 1771),豪斯曼(Haussmann, 1788)]是三硝基苯酚(1841),制定有机化合物的分类法。他提出“核的学说”(1837),提出乙醇和乙醚与 KHO 和 K_2O 相对应(1846),在他死后出版的《化学方法》

① *Traité*, iv. 644.

(1854)中,对二元学说进行有力地批评,其时二元学说的基础已被严重地破坏了。

查理·热拉尔(1816—1856),蒙彼利埃的教授(1844),斯特拉斯堡的教授(1855),他是罗朗的门生。1843年,他建议改革相对原子质量系统。他把相对分子质量定义为占有和2克氢气(H_2)相同的体积的蒸气的重量,这样导出的化学式称为“二体积式”。因为他认为多数金属氧化物有水型—— Me_2O ,所以他的金属相对原子质量一般不如柏尔采留斯的准确,但他把柏尔采留斯的碱金属和银的相对原子质量除以2,得出正确的相对原子质量。热拉尔对化学的其他贡献是:他的渣余学说(1839);他认出化合物的同系列(1844)和四种类型(H_2O 、 NH_3 、 HCl 、 H_2)的理论(1853);这理论和罗朗的“一元学说”一致,但也包括一些根基学说的特色。热拉尔发现喹啉(1842)、酰替苯胺类化合物(1845)、乙酰氯和酰基氯(用 $POCl_3$ 制备)(1852),特别是一元有机酸酐,例如醋酸酐(1852)。他的有机化学教科书(1853—1856)是重要的;最后一卷用新的相对原子质量来表示有机化合物的化学式。

奥古斯特·卡胡尔(Auguste Cahours 1813—1891),巴黎的教授,发现戊醇(1839)、茴香醚及其衍生物(1841)、水杨酸甲酯(1843),用 PCl_5 制备酰基氯(1846)、四乙基锡(1853)、烯丙醇(1857)、烷基硫化氢氧化(1865);并研究反常蒸气密度。

托马斯·安德逊(Thomas Anderson 1819—1874),格拉斯哥的教授,发现骨油中的吡啶、皮考啉、卢剔啶、可力丁(1846—1855),研究哌啶的组成(1855),制备纯吡咯(1858),研究葱的组成(1861)。

奥古斯特·威廉·封·荷夫曼(1818—1892)最初是李比希的助手,后任伦敦的化学学院教授(1845)和柏林的教授(1865);他建立德国的化学会(1868)。他研究苯胺的组成(1843),从氨和卤代烷制备胺(1850)引出来氯型。他发现异氰酸苯酯(1849—1858)、二苯肼(1863)、二苯胺(1864)、异腈(1866—1867)和甲醛(1867);研究芥子素和芥子油并发现苯基芥子油(1858),制定蒸气密度法(1868),改进有机分析和操作法。1873年,荷夫曼和马尔修斯(Martius)发现甲基苯胺和二甲基苯胺。1881年发现溴和强碱与酰胺作用是制备胺的一般方法(“荷夫曼反应”)。荷夫曼关于苯胺染料(烷基品红,1863f.等)和生物碱的研究很有价值。他是出色的教师,在讲课中引入新的“二体积”相对原子质量和许多新的讲坛实验。

托玛斯·格雷姆(1805—1869),格拉斯哥和伦敦的教授,研究液体对气体(1826)和蒸气(1828)的吸收、盐的溶解度、过饱和现象(1828)。气体的扩散[1828,提出扩散速度与密度的某个函数(显然是平方根)成反比;1833年,“格雷姆定律”:“两种气体接触时,由气体的微小体积的位置交换引起扩散或(它们的体积不一定有相同的大小,如每一种气体情形)与气体的密度的平方根成反比。”]。他研究磷的氧化(1829,各种物质的抑制辉光的效应)、木炭对溶解的盐的吸附(1830)、盐的醇化物(1831)、砷酸盐和磷酸盐(1833,导致多元酸理论)、水合盐和水合氧化物(1834—1837)、电路理论(1839)、反应热(1842—1843)、气体的隙透和流逸(1845—1869)、液体扩散、透析和渗透(1849—1861,结晶体和胶体)、液体的黏度(1861)、气体通过隔板的扩散(1863—1866)、硅胶(1864)、氢被金属的吸留(1866—1869)。格雷姆是物理化学奠基者之一。

271

亚历山大·威廉·威廉姆逊(1850—1904),伦敦的大学院教授,研究乙醚的生成和乙醇与乙醚的组成(1850—1852),提出水型,认知乙酰基和丙酮的结构。他通过蒸馏有机酸的钙盐制备醛和酮(包括“混合酮”)(1852),发现氯磺酸(1856)。威廉姆逊提出化学平衡的动态性的见解。

斯坦尼斯劳·康尼查罗(1826—1910),热那亚的教授(1855),巴勒摩的教授(1861),罗马的教授(1871),阐明(1858)应用阿伏加德罗假说并补充以杜隆-柏蒂的原子热定律如何求出元素的相对原子质量(与当量不同)而不致模棱两可。他还完成有机化学的重要研究,例如,苯甲醛用强碱处理后,产生苄醇和苯甲酸(1853,“康尼查罗反应”)。

272



第十二章 化合价理论

富兰克兰和柯尔伯

274

爱德华·富兰克兰 (Edward Frankland) 和赫尔曼·柯尔伯 (Hermann Kolbe) 开始进行他们的研究工作时, 柏尔采留斯的想法已经没人相信了。他们后来的研究工作在时间上与类型论的发展相重合。按照洛塔尔·迈耶尔的说法, 化学家感觉类型论“在理论的铅板铸型 (Schablonen) 深处, 似乎还有些东西隐蔽着”。揭示出来类型的这个深刻意义的正是富兰克兰和柯尔伯的研究工作。他们的研究工作主要被柏尔采留斯的老教条所引导, 但当他们完成了研究工作以后, 化学家就不再对类型论感什么兴趣了。

柏尔采留斯及其学派认为根基是实在的; 它们存在于化合物中, 并且在某些情形下, 像氯和本生的二甲胂基, 还可以把它们离析出来, 制备成自由状态。反之, 热拉尔及其学派认为根基只不过是幽灵, “不起反应的鬼魂”, 不能离析出来, 仅在想像中存在。

爱德华·富兰克兰 1825 年生于兰开郡彻尔治唐恩。他是普累范尔、本生和李比希的学生, 历任曼彻斯特的欧文斯学院 (1851—1857)、圣·巴特罗缪医院 (1863)、皇家研究院及皇家矿校 (1865) 等处化学教授。他死于 1899 年。^①

赫尔曼·柯尔伯, 1818 年生于哥丁根附近, 1838 年师从孚勒学习。

^① Memorial Lecture. *Proc. Chem. Soc.*, 1901, 193; *Sketches from the Life of Sir Edward Frankland*, 他的两个女儿编, 1902。富兰克兰的论文在 1877 年不很正确地重印为 *Researches in Pure, Applied, and Physical Chemistry*.

从 1842 年他发表自己头一个研究工作起,一直是马堡的本生的助手,后来(1845 年)去伦敦任普累范尔的助手。1851 年他继本生任马堡的教授。1865 年他成为莱比锡的教授,1884 年死在那里。

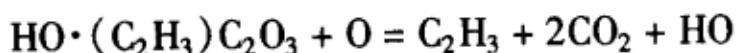
柯尔伯是位非常成功的教师,他的原著非常重要,他的有机化学教科书(三卷,1854—1878)编排精当,叙述清楚。他作为《实用化学杂志》(*Journal für Praktische Chemie*)的编辑,是其同时代的思想及研究工作的尖锐的批评家,他的批评看来有时是不怎么像话的。特别是他对类型论、范特荷夫(van't Hoff)的立体化学以及凯库勒的结构式的批评都是非常不客气的。

1843 年,柯尔伯^①证明二硫化碳氯化以后可得四氯化碳(四氯化碳在 1839 年已被瑞瑙发现)。1844 年,柯尔伯使氯和水在日光下与液体氯化碳(四氯乙烯 C_2Cl_4 , 法拉第在 1821 年发现)作用制得三氯醋酸,六氯乙烷(C_2Cl_6)是一个中间产物。这个实验非常重要,因为根据柏尔采留斯的看法,氯醋酸含有氯化碳及与之偶合的草酸(见 203 页)。1845 年,柯尔伯证明,当 CCl_4 蒸气通过赤热管时有 C_2Cl_4 (和氯)生成,并且证明,电解氢可以引起梅尔森还原——把氯醋酸还原成醋酸(见 203 页)。

275

1848 年,富兰克兰和柯尔伯^②把甲基氯和钾碱一起加热,得到醋酸;同年,杜马、马拉古梯和勒布朗证明丙酸可由乙基氯制得,这样,就发展起来一个重要的合成有机酸的一般方法(基的氯化物水解)。这点还是和柏尔采留斯的想法一致,因为氯本身水解时得到草酸,醋酸又被认为是甲基和草酸的偶合。富兰克兰和柯尔伯宣告这个发现时说,他们用电解方法从有机酸中的确离析出相应的醇基。

1849 年,柯尔伯^③在论有机化合物的电解的论文中,宣称乙酸钾电解时,在正极得到氢,在负极得到二氧化碳及“自由甲基”。“自由甲基”实际上 是乙烷 C_2H_6 。柯尔伯预料电解乙酸盐“会使之分解……成两个组分,使得由于水的分解,在正极将出现碳酸气(作为草酸氧化产物);在负极,甲基和氢气的化合物——沼气”可以收集到。可是事实并非如此,氢气和“甲基”本身却在相反的两极分别收集到。这就同柏尔采留斯的学说极为一致($C = 6, O = 8$):

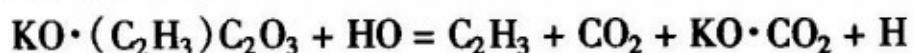


① *Annalen*, 1843, xiv. 41; 1844, xlii. 339; 1845, liv. 145.

② *Annalen*, 1848, lxv. 288.

③ *Annalen*, 1849, lxix. 257; Alembic Club Reprint No. 15.

柯尔伯说,有机化合物的电解有助于阐明其化学组成。在他的教科书中^①,他把上述分解表示如下:



276

前面提到的从氯化碳来制备醋酸,使我们能够从元素出发制备醋酸。1845年,柯尔伯谈到“这个有意思的事实,即以前只知道醋酸是有机物质氧化的产物,现在醋酸几乎可以马上从其元素合成出来。”据格瑞伯(Graebe)^②说,这是在有机化学文献中,头一次使用“合成”(Synthese)这个字眼。

醇 基

我们记得本生曾把二甲胂基氯和锌一起加热制得二甲胂基。1848年,富兰克兰和柯尔伯使钾和乙基氯在冷时起作用得到一种气

体,其经验式和自由甲基的一样。但是,出乎意料,它不能和氯化合生成氯甲烷。于是富兰克兰把碘甲烷和碘乙烷和锌放在150℃的密封管中加热。制得的气体的经验式是CH₃及C₂H₅(C=12),他认为这就是自由甲基和自由乙基。

但是,热拉尔在1849—1850年指出:气体密度表明这些化学式必须加倍成C₂H₆及C₄H₁₀,从而是沼气的同系物。1850年,荷夫曼和罗朗也指出:除非化学式加倍,否则它们沸点是增量,是其他



图 95 E. 富兰克兰(1825—1899)

① *Lehrbuch der organischen Chemie*, 1854, i. 234.

② *Geschichte der organischen Chemie*. 149.

同系物已知增量的两倍。但是,富兰克兰认为,“醇系四个复基(甲基、乙基、丁基和戊基)的离析,不容许对它们的存在再有什么怀疑,并且这给卡恩、柏尔采留斯和李比希提出的学说的正确性提供一个满意的证明。”这就意味着乙基学说(见 194—195 页)。H. 罗斯在他作的纪念柏尔采留斯的讲演中说:“遗憾的是,柏尔采留斯没能活着看到多少个他假想的基确实已制备出来,而且还是在他死后这么短的时间里。”但是,热拉尔的观点终究被 1855 年武兹制备“混合基”的实验证明是正确的,譬如说甲基 + 乙基就是混合基,其分子全都含有相同或者不同的两个基,武兹是通过钠与碘烷作用来制备它们的。

277

富兰克兰把锌和过量的甲基碘或乙基碘放在密封管中,在压力下加热,所得白色固体产物在氢气流中加以蒸馏,就得到金属和甲基或乙基的化合物,即甲基锌和乙基锌,它们都是能自燃的液体。把它们用水处理,得到沼气和他称之为“甲基”和“乙基”的气体。^①进一步研究“甲基”(1850),富兰克兰才知道,实际上这是乙基的氢化物, \underline{C}_4H_6 ($\underline{C} = 6$),但他依然把乙酸盐电解所得的气体看成是自由甲基 \underline{C}_2H_3 。一直到 1864 年,绍莱美尔才证明它们完全一样,都是乙烷 C_2H_6 ($C = 12$)。

278

柯尔伯论碳化合物的结构

1855 年,柯尔伯提出一个重要的意见,他认为有机酸都可看成是从碳酸 $\underline{C}_2 \underline{O}_4$ ($\underline{C} = 6, \underline{O} = 8$)衍生出来的。1853 年他和富兰克兰就提出:所谓偶合化合物是由烃基取代氧生成的。1855 年,把乙酸看成一个分子碳酸,其中一个当量氧被甲基取代:

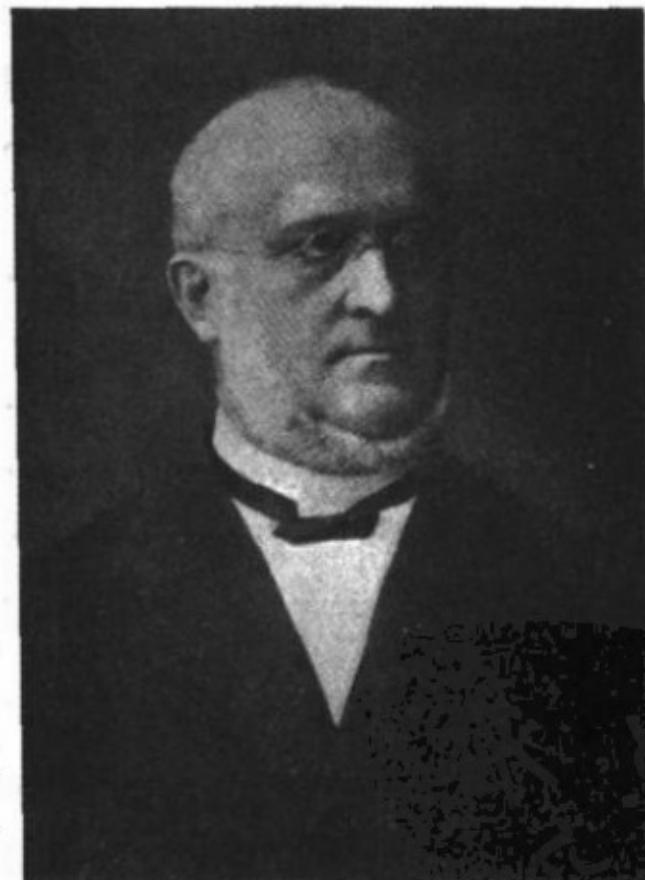
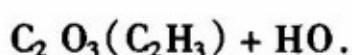
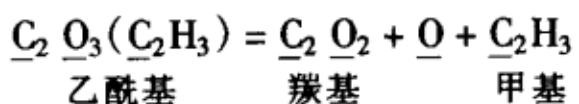


图 96 H. 柯尔伯(1818—1884)

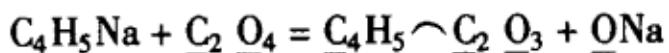
^① *J. Chem. Soc*, 1849, ii. 263, 297; *Experimental Researches*, 1877. 144.

必须记住,在柯尔伯的分子式中,氢与烃基取代氧,因为他使用的是当量,并且,两个碳原子 C_2 总是如同单个原子一样起作用。这样一来,有机化合物是从无机化合物通过取代生成的。我们记得,柏尔采留斯曾提出(见 201—202 页)有机化合物的分子式可用和无机化合物一样的办法来定出。就这样柯尔伯得到真正的类型,因不同于热拉尔的型^①,柯尔伯的理论有时称为“新类型论”。到此,有三种类型论:杜马的、热拉尔的、柯尔伯的。

下一步是把基分解为它们的直接组成部分;热拉尔在形式上已经走了这一步(见 222 页):

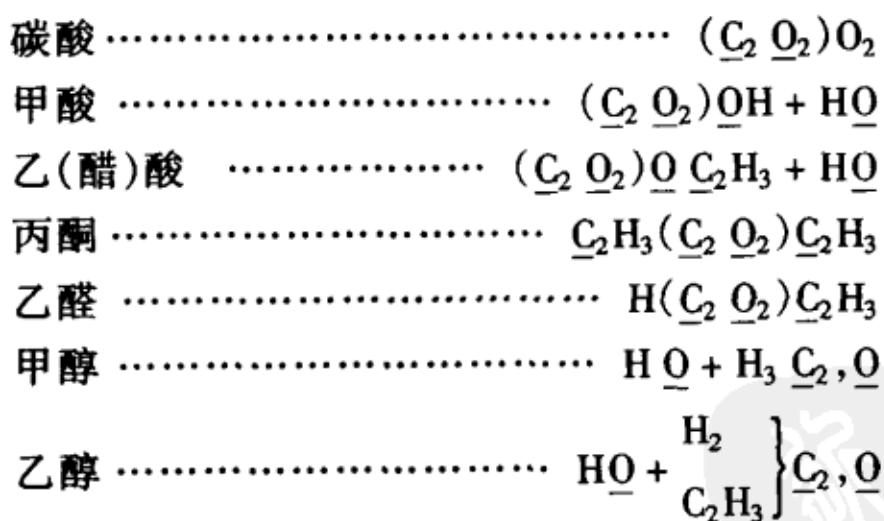


这种表示法同万克林(Wanklyn)的实验(1858)一致,万克林把二氧化碳通过混有钠的乙基锌,生成丙酸钠:



(1860 年柯尔伯从二氧化碳、酚和钠制得水杨酸钠,1873 年又从二氧化碳和酚钠制得水杨酸钠。) $C_4 H_5$ 与 $C_2 O_3$ 之间的键合是个偶合,它表示柏尔采留斯的看法,即有机酸中,基和草酸偶合(见 203 页)。

这样,柯尔伯在 1860 年^②得出下列分子式,它们全都是用当量的氢或烃基取代无机碳酸中的氧:



在凯库勒认知碳是四价(见 237 页)以后,柯尔伯指出这些分子式中的碳的双原子 C_2 [他称为“羰基”(carbonyl)]总是同四个当量的氢、氧或醇基化合。他声称他自己比凯勒优先,但很难承认他的这种要求是合理的。一直到 1870 年,柯尔伯才采用热拉尔的相对原子质量($C = 12, O = 16$ 等)。

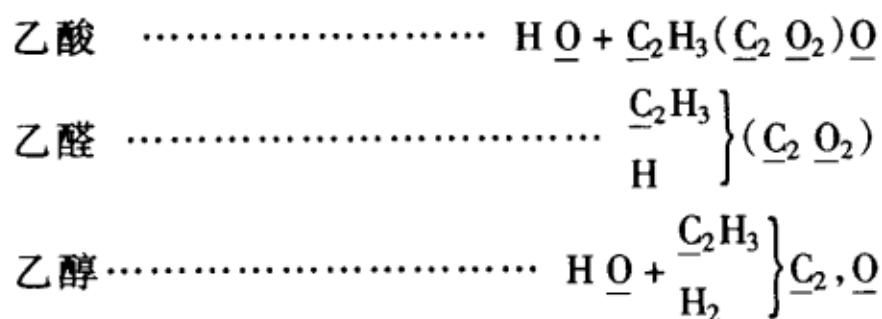
① *Annalen*, 1850 lxxv. 211; lxxvi. 1.

② *Annalen*, 1860, cxiii. 293; Os twald's *Klassiker* No. 92.

在头四个分子式中是括号以外的取代,括号内的基现在称为羰基;最后两个分子式是括号之内基本身的取代。(这些括号是重要的)有时把水(HO)添加在式中,有时不加,为什么有差别,他没有说明理由。柯尔伯随便允许基内的取代:“这事实几乎迫使我们此刻不得不有这种看法:有机的基是可变的原子团,氯、溴、过氧化氮等可以取代其中当量的氢使集团中诸原子的分子配置(molekulare Gruppierung)保持不变,并且产生次级基,它有一部分与原基相似的性质。”对于电化学说的支持者来说,这自然是重要的一步。

280

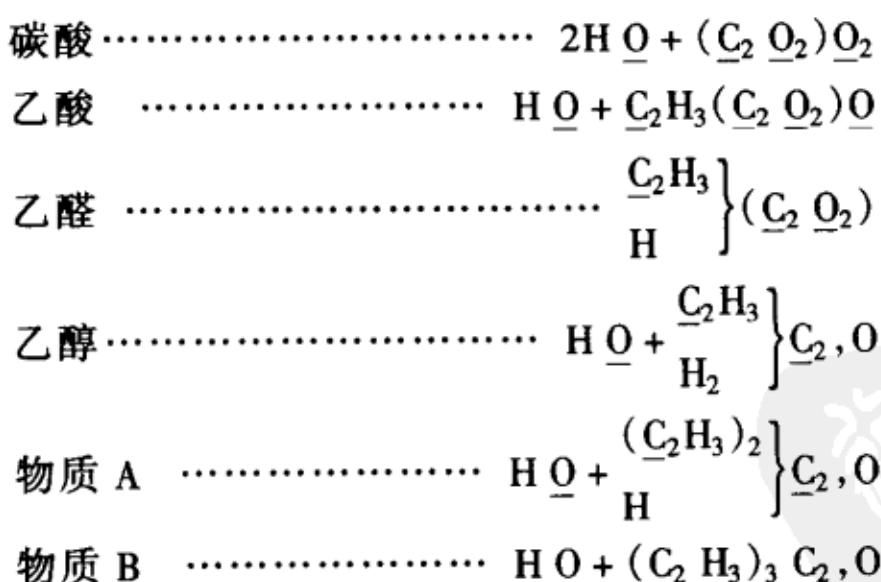
1855年,柯尔伯比较三个化学式:



并且指出,只有那些独立的氢原子,也就是在甲基C₂H₃外的氢原子,能够被氧化,它们比被碳牢牢抓住的甲基上的氢原子更容易起作用。

1856年,富兰克兰和柯尔伯证明用初生态的氢还原氯化物的方法可以把酸转变为醛。

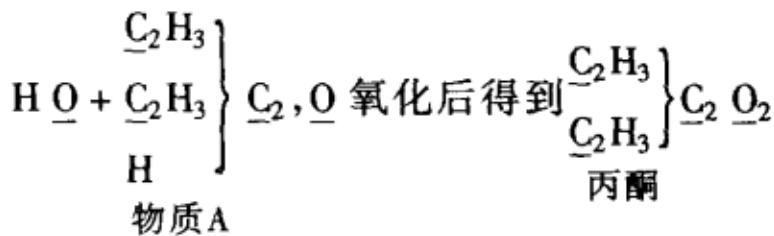
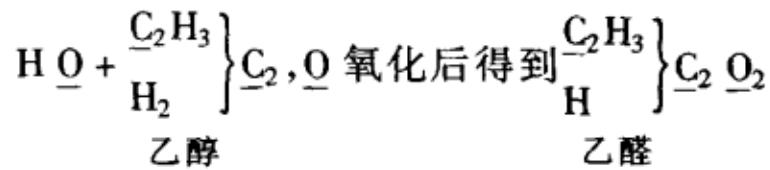
下列化学式是柯尔伯想出来的:



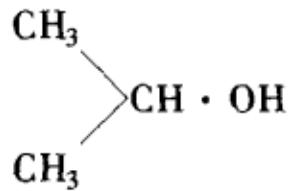
酸的碱度取决于C₂O₂基以外的氧原子数目,为了表示碱度,加入相同数目的水当量HO。^①物质A是一个普通的其中有一个氢被甲基取代的醇;物质B是一个其中有两个氢被甲基取代的醇。现在我们比较物

^① *Annalen*, 1860, cxiii. 293.

质 A 和普通醇的氧化情形：

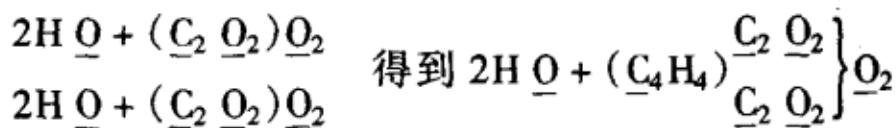


281 物质 A 氧化后产生丙酮。柯尔伯称之为二甲基甲醇；它是一个第二醇，普通的醇是第一醇，氧化之后产生醛。柯尔伯预言物质 A(异丙醇)之后不久，付利德尔(Friedel)就把它制备出来；其现代分子式是：

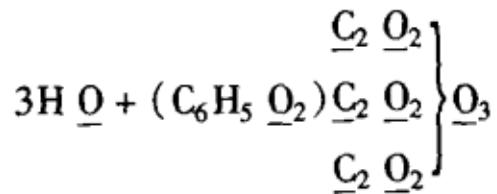


物质 B 不含与羰基 C_2 偶合的氢原子，所以，它不能产生一个简单的氧化产物。它是个第三醇，1864 年被布特列洛夫(Butlerow)发现。其现代分子式是 $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{OH}$ ，第三丁醇。

二元有机酸是从二分子碳酸中置换基外两个氧再加上 2HO 而形成：



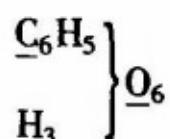
这例子(琥珀酸)中，两个氧为单基团 C_4H_4 (即 C_2H_4 如 $\text{C} = 12$)所取代，且 C_2O_2 基外的 2OH 及氧失掉了。柠檬酸从三个分子碳酸衍生出来：



可见，柯尔伯在他的论文中对有机化合物的组成表现出深刻的认识。他的论文固然艰深难懂，但还是值得仔细地研读。他的许多学生都完成了重要的研究工作。著名的偶氮化合物系列，就是 1860 年彼得·格里斯(Peter Griess)在柯尔伯的实验室中发现的。他是用亚硝酸在冷却时同芳香胺(如苯胺)盐溶液作用得到偶氮化合物的。它们成为制备大量有机化合物的起点，其中包括偶氮染料，第一个偶氮染料(氨基偶氮苯，“苯胺黄”)是麦纳(Mène)在 1861 年制得的。

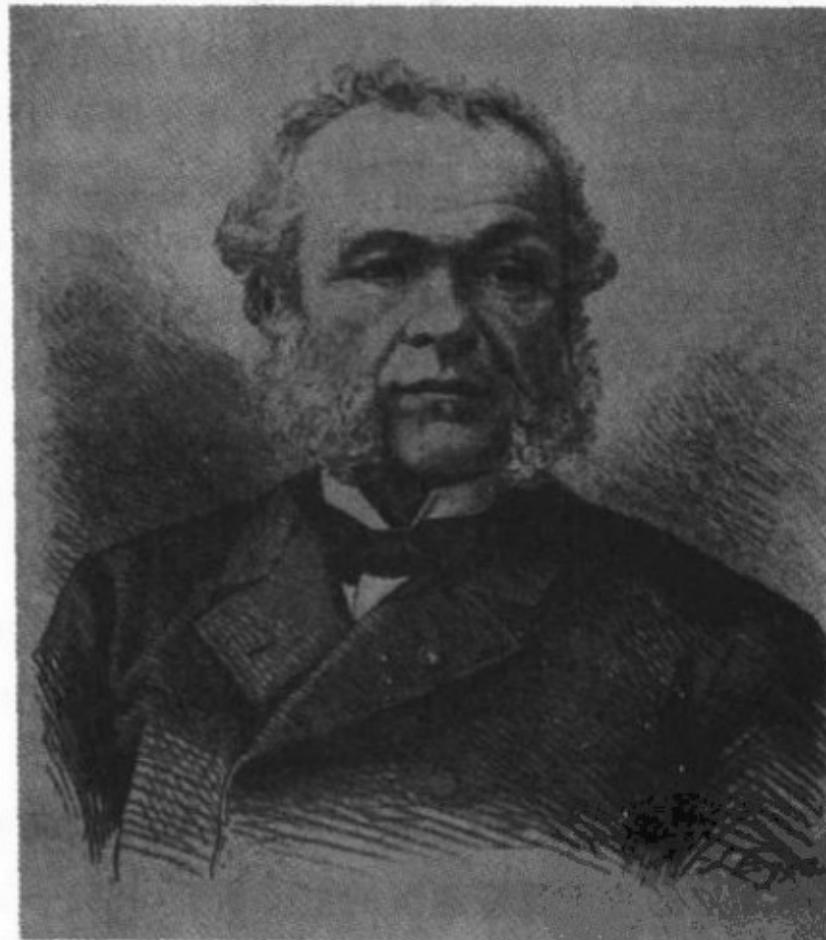
武 兹

贝泰罗在他的甘油的精巧的研究中证明甘油和酸“引起三种不同系列的化合物产生”；甘油是个“三元醇”，武兹从六个水分子导出它的化学式($C=6, O=8$)：



相应的一元醇是丙醇(C_6H_7) $H \cdot O_2$ ，中间的二元醇是(C_6H_6) $H_2 \cdot O_4$ ，武兹在1856年发现这种类型化合物的代表，即(C_4H_4) $H_2 \cdot O_4$ ，他是通过碘乙烯与醋酸银作用，得到的乙二醇二醋酸酯再经皂化而成，他称之为甘醇(glycol)，因为它的性质和甘油(glycerin)非常相似。^①

阿道尔夫·武兹
(Adolphe Wurtz) 1817年生于斯特拉斯堡，是李比希和杜马的学生。他是巴黎医学院及索尔本的教授，他死于1884年。他对胺类及多元醇做过重要研究。他早期关于磷酸及次磷酸的研究也很有趣。武兹是头一位在法国教授热拉尔的见解的人。^②



283

图 97 A. 武兹(1817—1884)

① *Compt. rend.*, 1856, xlvi. 199; *Ann. Chim. Phys.*, 1859, lv. 400; Ostwald's *Klassiker* No. 170.

② *Hofman. Berichte*, 1887, vol. iii., 815.

贝泰罗

284

马尔塞林·贝泰罗 (Marcellin Berthelot)^① 1827 年生于巴黎, 是法兰西学院教授。后曾任教育部长及外交部长, 同维埃耶 (Vieille) 一起以及单独进行过爆炸物的重要研究。他死于 1907 年。他的第一部著作

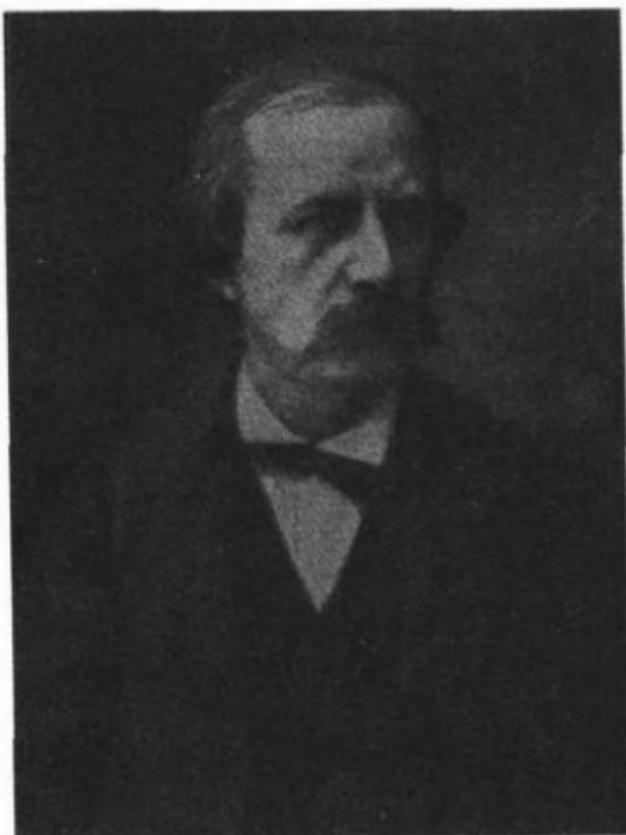
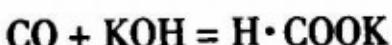


图 98 M. 贝泰罗 (1827—1907)

是讨论有机合成的。^② 在他 1854 年完成甘油的研究工作之后, 同年 (发表在 1855 年 1 月) 从乙烯和硫酸合成乙醇, 他是把乙烯及硫酸生成的乙基硫酸水解得到 [亨耐尔 (Hennell) 已经在 1825—1828 完成这项工作], 他在 1855 年从一氧化碳及热碱合成乙酸:



1856 年他用二硫化碳蒸气及硫化氢的混合物通过热铜制备出甲烷 (和乙烯)。1857 年由甲烷经氯化制得甲醇。1859 年从松节油制得龙脑及樟脑, 又从樟脑制得冰片。1862 年利用碳和氢制成乙炔, 1866 年从乙炔制出苯, 1868 年从乙炔和氮制成氢氰酸。1870 年贝泰罗在密封管中应用氢碘酸作还原用。

在物理化学方面, 贝泰罗也做了重要的研究工作。他同圣·日尔 (St. Gilles) 的关于反应速度的重要研究 (1862—1863) 以后还要谈到; 关于爆炸波的研究 [同时及以后为狄克松 (Dixon) 所发展] 开辟一个新的

① Memorial Lecture by Dixon, *J. Chem. Soc.*, 1911, 2353.

② *Chimie organique fondée sur la synthèse*, 2 vols., 1860: “La chimie crée son objet. Cette faculté créatrice, semblable à l’art lui-même, la distingue essentiellement des sciences naturelles et historiques.” (化学创造自己的研究对象。这门富有创造性的学科, 同艺术很相像, 与自然科学和历史科学有本质的不同。)

重要的研究分支;关于热化学^①的精巧的研究给这门科学提供了大量的精确数据。

贝泰罗关于炼金术史的著作头一次把亚历山大里亚时期最早的化学家的著作编成大体完整的评注本;他的其他的化学史著作也是经典的。

化合价理论

柯尔伯认为(一物质与之偶合的)基或元素对化合物的性质只有次要的影响。因此,乙酸 $\text{HO} + \text{C}_2\text{H}_3 \sim (\text{C}_2\text{O}_2)\text{O}$ 和碳酸 $2\text{HO} + (\text{C}_2\text{O}_2)\text{O}_2$ ($\text{C} = 6$; $\text{O} = 8$) 类似。1852 年,富兰克兰^②证明这种见解并不正确。假使我们考虑有机金属化合物,就会看到当砷和甲基偶合时,砷会改变它的饱和能力。砷能和 5 个当量的氧化合 ($\text{O} = 8$) 生成砷酸 AsO_5 ,而二甲胂基只能和 3 个当量的氧化合生成二甲胂酸 $(\text{C}_2\text{H}_3)_2\text{AsO}_3$,它能耐强氧化剂的作用。

285

所以,金属与烃基偶合就改变它的饱和能力。富兰克兰进一步说:“假使我们考虑无机化合物的化学式,甚至一位肤浅的观察者也会感到它们构造的普遍对称性;氮、磷、砷、锑和化合物特别表现出一种倾向,即这些元素与 3 个当量或 5 个当量其他元素生成化合物,在这两种比例下,它们的化合力得到充分的满足。因此,在三原子基团中,我们有 NO_3 、 NH_3 、 NI_3 、 NS_3 、 PO_3 、 PH_3 、 PCl_3 、 SbO_3 、 SbH_3 、 SbCl_3 、 AsO_3 、 AsH_3 、 AsCl_3 等;在五原子基团中有 NO_5 、 NH_4O 、 NH_4I 、 PO_5 、 PH_4I 等。关于原子这种对称的配置的原因无须提出任何假说,就可以从刚才的例子中十分清楚地看出有这样的趋势或规律支配着,并且,不管所结合的原子特性如何,吸引元素 (attracting element) 的化合力 (combining power) (如果允许我用这个字眼的话) 总是为相同数目的结合原子所满足。”必须注意,富兰克兰在他的化学式中使用的是当量。

后来,把此处的“化合力”称为化合价或原子价 (quantivalence 或 valency, 美国化学家仍用老名称“valence”)。关于热拉尔的见解,富

① *Mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, 2 vols., 1879; *Thermochimie*, 2 vols., 1897.

② *Phil. Trans.*, 1852, vol. cxlii. 417.

兰克兰进而指出：“有机金属化合物的生成和检验可以促使两个学说融合在一起，这两个学说长期以来使化学家意见分歧，并且过分轻率地被看成是不可调和的；因为，如果说某种类型的化合物系的存在是显然的，那就同样显然，从原型衍生出来的物体的性质本质上依赖于单原子它的每个电化学特性，而不是仅仅依赖于这些原子的相对位置。”

这是重要的一步，这么说有两个理由。首先，老的根基学说（和热拉尔的渣余学说不同）与类型论融合在一起；其次，把注意力集中在原子上面，把原子看成是决定化学变化的真正因素，而不是什么基或类型了。从而偶合化合物这种模糊观念也没有了。

286

凯 库 勒

富兰克兰的想法为凯库勒发展并加以推广。腓特烈·奥古斯特·凯库勒 (Friedrich August Kekulé) 1829 年生于达姆施塔特，1847 年入吉森大学学习建筑。但是，他命中注定了要成为一座更加精巧的建筑的

主人，他受了李比希的影响而把注意力转向化学。他也曾受杜马教导，和热拉尔也通过信。他在伦敦做斯登豪斯 (Stenhouse) 的助手时，就已想出他的结构理论（分子建筑）——他说是在公共马车顶上想出的——这段时期中，他是威廉姆逊的朋友。如他后来所说：“我最初是李比希的学生，后来是杜马、热拉尔和威廉姆逊的学生，现在我不属于任何学派。”1858 年，他成为根特的教授，在这儿他发展了苯的理论；1867 年，他应聘去波恩，1896 年死在那里。^①

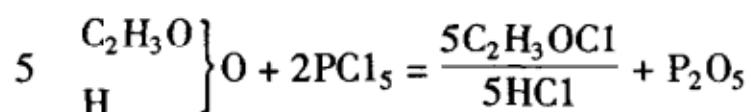
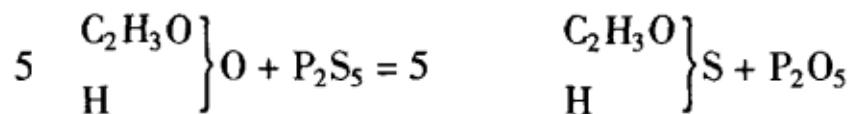
287



图 99 F.A. 凯库勒 (1829—1896)

① Japp. Memorial Lecture, J. Chem. Soc., 1898, 97.

凯库勒懂得化合价的真正意义并把它当做自己的有机分子的结构理论的主导思想。1853年他在伦敦发现五硫化磷同乙酸作用得到硫代醋酸,他把这反应和五氯化磷的反应对比:



在第二种情形,产物分开,而第一种情形产物不分开,“因为与2原子氯等当的硫量是不能分割的。”这可用热拉尔的相对原子质量来解释,“因为硫和氧一样是二价的(Zweibasisch),所以,一原子硫等当于两原子氯。”

1857年,凯库勒在热拉尔的几种类型上又加上沼气型,但此型只能用于很少的化合物;这时他已回德国并采用当时德国用的当量(C=6, O=8, N=14, Hg=100):

沼气	<u>C</u> ₂ HHHH
氯代甲烷	<u>C</u> ₂ HHHCl
氯仿	<u>C</u> ₂ HClClCl
氯化苦	<u>C</u> ₂ (NO ₄)ClClCl
雷汞	<u>C</u> ₂ (NO ₄)Hg Hg(<u>C</u> ₂ N)

奥德林在1855年一次于皇家研究院的演讲中已经用过沼气型,但没有引起注意。

1858年^①,凯库勒把沼气型扩充到所有碳的化合物上面并重新采用热拉尔的相对原子质量(他用横的符号C、O、H等表示)。“化学家认为一个原子碳的量总是和单原子元素四个原子或者双原子元素两个原子化合;总之,与一个碳原子化合的元素的化学单位的总数是4。”

288

这时,凯库勒已经清楚地认识到碳是四价的(vierbasisch oder vieratomig)^②,他还引进非常重要的基本概念——碳原子彼此之间的键。“对于含有几个碳原子的物质,必须承认化合物中至少有一些原子被碳的亲和力所吸引,并且,诸碳原子彼此也联结在一起,从而,一个碳原子的一部分亲和力被另一个碳原子相等的一个部分亲和力抵消。硫原子结合的最简单从而最可能的情形是一个碳原子的一个单位的

① *Annalen*, 1858, civ. 129; 是一篇重要论文。

② 这命题首次在 *Annalen*, 1857, civ. 133 脚注中陈述。

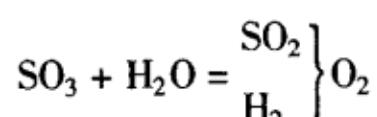
亲和力和另一个碳原子的一个单位的亲和力结合。两个碳原子共有 2×4 个单位亲和力, 两个单位用来使两个碳原子结合, 剩下的六个单位就可以与其他元素的原子相结合。换言之, 二碳原子团 C_2 是六原子的, 可以与单原子元素六个原子化合, 或者一般来说, 可同几个其他元素的原子化合, 这些原子的化学单位的总数是六。”

凯库勒说: “我必须反复强调, 我不认为这些见解的大部分是由我创始的, 我宁愿认为除了前面提到的化学家(威廉姆逊、奥德林、热拉尔)以外, 他们关于这些问题的细致考虑对我很有助益, 其他人, 特别是武兹, 也大致具有这些见解。”值得注意的是, 他漏掉了富兰克兰的名字; 后来凯库勒说过: “如果我不错的话, 是我把元素的原子价的观念引到化学中去的。”他自然是错了。可能凯库勒感觉他的理论大都来自其他人, 这种情况使得他在后来的论文中说, 他“在这种思考中只占次要的地位”。

凯库勒特别强调, 考虑化合能力时, 必须回到原子: “基和化合物的性质必是从元素的性质导出来的。”他指出热拉尔的复分解, 作为典型反应, 不足以概括所有情形, 于是他提出下列反应类型:

1. 直接加成: $CO + Cl_2 = COCl_2$

2. 一个多原子基的几个分子通过重排(Umlagerung)而化合:



3. 分子数(气体情形是体积)保持不变的变化, 即复分解, 通常看成基的交换, 但凯库勒认为是加成后重排:

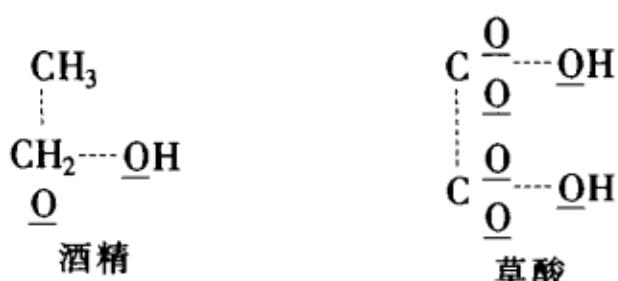
开始	中间	末了
$a \quad \quad b$	$a \quad b$	$\frac{a \quad b}{a_1 \quad b_1}$
$a_1 \quad \quad b_1$	$a_1 \quad b_1$	

他指出, 质量作用及催化力对化学反应有重要影响。通常使分子联结(Aneinanderlagerung)的力也会引起它们分解, 但也有这种情况, 在适当条件下不发生分解, 因而中间产物可以离析出来。

1858 年, 库柏(Couper)独立于凯库勒也提出碳的是四价性。阿其保·斯各特·库柏(Archibald Scott Couper)1831 年生于苏格兰,^① 他也用键(他用点线表示)来联结原子, 还使用结构式。^② 这样($C = 12, O = 8$):

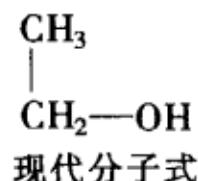
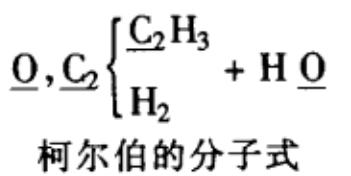
① Anschütz, *Proc. Roy. Soc. Edin.*, 1909, xxix, 193.

② *Compt. Rend.*, 1858, xlvi, 1157; *Phil. Mag.*, 1858, xvi, 104; Dobbin, *J. Chem. Educ.*, 1934, xi, 331; *Alembic Club Reprint* No. 21.



不妨把库柏的、柯尔伯的和近代的酒精分子式对比一下：

290



库柏知道碳有两种化合价,一种是在一氧化碳中的价,另一种是在二氧化碳中的价,“已知碳的最高的化合能力是第二等的,即4”,富兰克兰也认为元素的化合价可以变化,例如,磷可以是三价或五价,可是凯库勒却认为化合价是常数,例如 PCl_5 是 PCl_3 及 Cl_2 的分子化合物。库柏回苏格兰时得了病,使他不能发展自己的想法,于是这工作就留给凯库勒了。

苯的分子式

1858年,凯库勒提出苯(尤其是萘)中碳原子彼此之间比大多数有机化合物的更加靠近(“eine dichtere Aneinanderlagerung des Kohlenstoffes”)。1865年凯库勒首次满意地写出苯的结构式。他也给出所谓“芳香族化合物”的组成的线索,这是含有封闭的碳原子环的化合物,与所谓“脂肪族化合物”的开链大不相同。(芳香族及脂肪族这两个词分别为凯库勒及荷夫曼所创。)凯库勒曾描述这发现的由来:他在根特时,有一次在书房中打瞌睡,梦见碳原子的长链像蛇一样盘绕蜷曲,忽见一个“抓住自己的尾巴,这幅图像在我的眼前嘲弄般地旋转不已”^①。

苯环中六个碳原子被看成是由单键及双键交替相连,使得碳的四价能够保持。凯库勒最初用的是奇形怪状的符号^②,受到了柯尔伯的嘲弄,但在1865年他用的是苯的无键六边形的结构式(I)^③,1866年^④

291

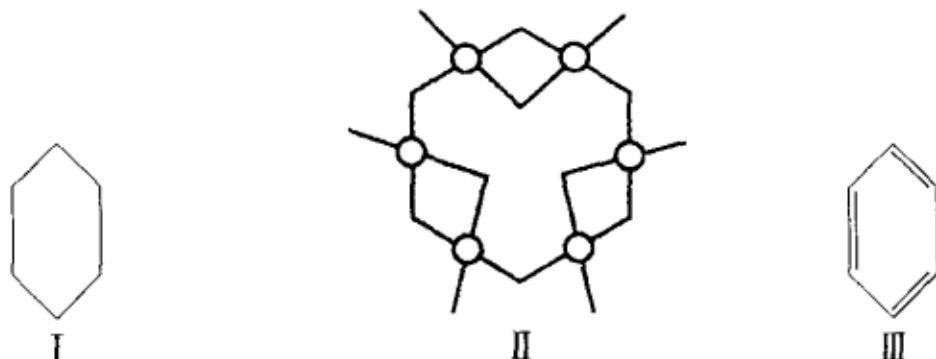
① *Berichte*, 1890, xxiii. 1306; Walker. *Annals of Science*, 1939, iv. 34.

② 见 Lowry. *Historical Introduction to Chemistry*. 439.

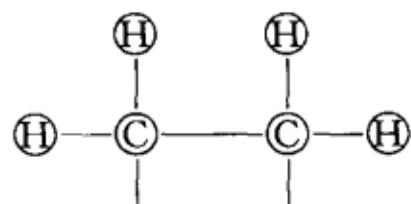
③ *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1865, xix. 551.

④ Kekulé. *Lehrbuch*, 1866, ii. 496.

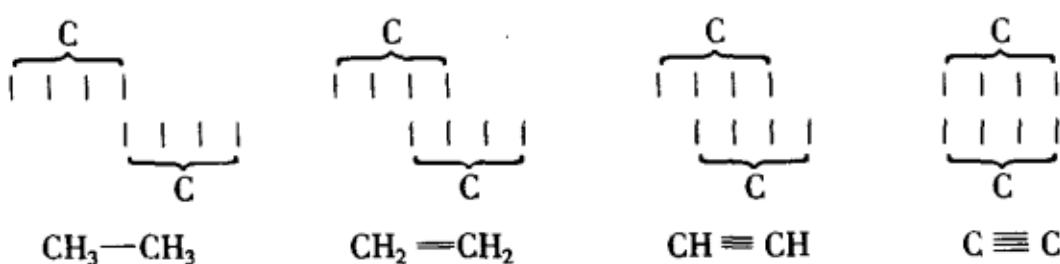
他画了一个有单、双键的空间模型的草图(Ⅱ),这同现代结构式(Ⅲ)等价:



1859年,凯库勒模糊地认识到碳原子之间存在重键。^①1864年克隆姆·布朗(Crum Brown)把乙烯的结构式写成下面这样:



其中出现了双键。同年洛塔尔·迈耶尔提出乙烯含有两个未饱和的亲和力,因为乙烯分子通过加成很容易同两个氯或溴原子化合,但一般总愿采用凯库勒的双键表示法(虽然表示一氧化碳有困难)。1862年,艾伦迈耶尔(Erlenmeyer)认识到乙炔中存在三键。威尔布兰德(Wilbrand)^②的图式表示出重键(现在用的化学式在图式的下面):



292

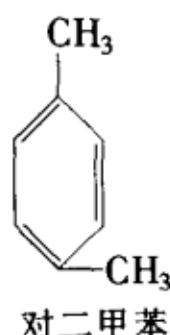
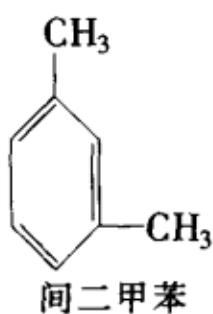
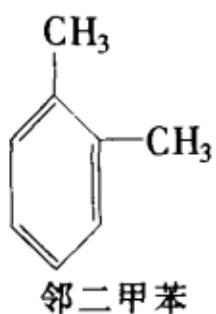
凯库勒的苯的结构式对有机化学的巨大贡献不能强调得太过分。从他提出苯的结构式起,经过多年的紧张工作,才证明他对苯的衍生物的同分异构现象的解释是适当的。用X射线研究芳香族化合物的结构也证实了确实存在着六个碳原子组成的平面六角形环,但化合价的分布情况仍然是个困难。

在凯库勒理论提出之前,就已经知道其他的芳香烃是苯的同系物,譬如,1864年费悌希(Fittig)和陶伦斯(Tollens)用溴苯与碘甲烷与钠作用合成甲苯,从而证明它是甲基苯。1849年,卡胡尔在粗木精中发

① *Lehrbuch*, i. 156.

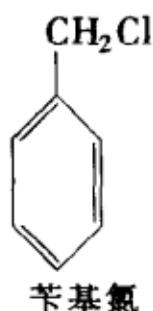
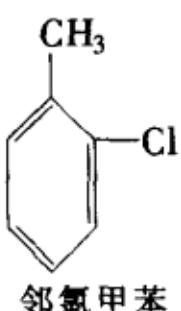
② *Zeitsch. f. Chemie*, 1865, viii. 685.

现二甲苯,它也存在于煤焦油中,后来证明是二甲基苯。二甲苯可能有三个异构体,按照两个甲基是处于邻位、间位或对位:



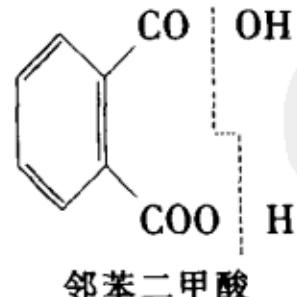
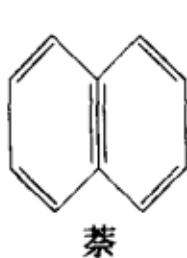
二甲苯的定位问题,是威廉·库尔纳(Wilhelm Körner)在1864年解决的。库尔纳是凯库勒的助手,后来是米兰的教授。^①

凯库勒指出:随着取代发生在环上或在侧链上,也可以引起同分异构现象:



氯和环上的碳结合很牢固,与碱共煮时不能除去,可是氯在侧链上或在脂肪族化合物上,用这种方法就可以除去。

萘是由伽尔顿(Garden)^②及基德(Kidd)^③在煤焦油中发现的。1866年,艾伦迈耶尔提出萘是由两个公共的碳原子的两个融合的苯环组成的。1836年,罗朗把萘氧化得到重要的的邻苯二甲酸;格瑞伯定出邻苯二甲酸的组成,因为它极易失水生成一个酸酐,所以可能在相邻位置含有两个羧基:



在煤焦油里存在的另一个烃是蒽,在1832年被杜马和罗朗发现。1868

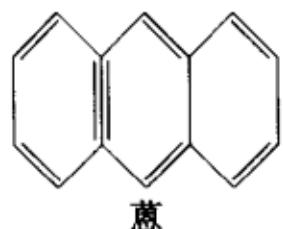
293

① Gazzetta, 1874, iv. 305; J. chem. Soc., 1876, xxix. 204; Ostwald's Klassiker No. 174.

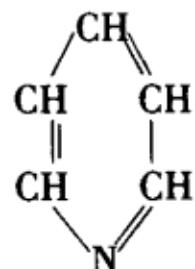
② Ann. Phil., 1820, xv. 74.

③ Phil. Trans., 1821, cxii. 209.

年,格瑞伯和李别尔曼(Liebermann)弄清楚其组成,证明蒽是由三个融合的苯环组成。



不久就出现杂环化合物(环中含有非碳原子)的实例,例如吡啶:



[库尔纳,1869;独立地被杜瓦(Dewar 1871)发现]这些是生物碱的母体。

合成有机化学的进一步发展将在下章简单地叙述。

总结和补充

化合价理论

赫尔曼·柯尔伯(1818—1884),马堡的教授(1851),莱比锡的教授(1865),在大多数化学家抛弃柏尔采留斯想法的时期他对这些想法加以发展。他合成醋酸(1844),制得甲磺酸(1845),研究脂肪酸盐的电解(1850),合成水杨酸(1860),研究牛磺酸(1862)、丙二酸(1864)及脂肪族硝基化合物(1872)。他的理论见解(1854—1865)很重要:它们预示现代结构式及化合价,并使他能预言后来合成的化合物,像第二醇和第三醇。

爱德华·富兰克兰(1825—1899),曼彻斯特的教授(1851),伦敦的教授(1863),发现锌等金属有机化合物(通过推广本生关于二甲胂基的研究)(1849—1864);从烷基锌制得烃(1849),提出化合价理论(1852—1860)且(在克隆姆·布朗 1864 之后)想出现代结构式(1867)。

他知道一个元素的化合价可以变化。他和杜巴 (Duppa) 一起研究 (1864f.) 乙酰醋酸乙酯 [被哥依特 (Geuther) 在 1863 年独立发现] 的反应速度及组成。

基利斯当·威廉·布隆姆施特兰 (Christian Wilhelm Blomstrand) 清楚地表示出一个元素在不同的化合物中的变价现象, 例如, Cl 在 HCl 中是 -1 价, 在 HClO_4 中是 +7 价; S 在 H_2S 中是 -2 价, 在 SO_2 中是 +4 价, 在 H_2SO_4 中是 +6 价。他是隆德的教授 [《现代化学》(Chemie der Jetzzeit) (Heidelberg), 1869], 也研究金属氨络物 (氨与金属盐的加成化合物, 例如氨络钴) 并 (1869) 提出 [斯切克尔 (Strecker) 在 1871 年, 艾伦迈耶尔在 1874 年也独立地提出] 重氮盐的重氮式。布隆姆施特兰在理论方面的见解是根据柏尔采留斯的见解再适当采纳化合价理论的见解。

奥古斯特·凯库勒 (1829—1896), 根特的教授 (1858), 波恩的教授 (1865 年起), 在热拉尔的诸类型上面添加沼气型 (1857), (与库柏同时) 认识到碳的四价性 (1857—1858) 和碳原子之间的键。他提出苯的六角形式 (1865—1866, 1872), 在有机化学不同的分支中进行一些特殊的研究 (如研究重氮化合物)。他认为一个元素的化合价是恒定不变的。凯库勒的实验研究不如他的理论著作重要。他电解延胡索酸制得乙炔 (1864), 认知巴豆醛 (1872), 发现三苯甲基 (1872)。凯库勒的《有机化学或碳化合物化学教科书》(Lehrbuch der Organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen vols. i—iii 及 voliv 的 part 1, 未完, Erlangen and Stuttgart, 1866—1887) 其中包括有价值的历史引论 (卷一, 1—94 页)。295

阿道尔夫·武兹 (1817—1884), 巴黎的教授, 研究磷的低含氧酸 (1844—1849), 发现磷酰氯 (POCl_3 , 1846), 从烷基异氰制造胺 (1848), 从烷基卤和钠合成烃 (1855), 合成甘醇 (1856)、环氧乙烷 (1859), 用钠把醛还原成醇 (1862), 醛醇缩合 (1872)。他拥护热拉尔的见解。他的教科书对化学理论的发展影响颇大。

马尔塞林·贝泰罗 (1827—1907), 巴黎法兰西学院教授, 19 世纪最著名化学家之一。他的兴趣特别广泛, 他的研究工作均有高度创造性并具有本质的重要性, 他的工作可以分为四个时期: (I) 研究多元脂肪醇 (包括甘油) 及有机酸的组成及合成 (1850—1860); (II) 研究烃的合成, 包括用电弧合成乙炔, 乙炔聚合为苯, 有机化合物放在密封管中

用氢碘酸还原,以及反应速度的研究(同圣·日尔)(1861—1870);(Ⅲ)热化学研究,研究爆炸物(发现骇波),高温下气体的比热容,无声放电下的合成(1869—1885);(Ⅳ)历史化学及农业化学的研究(1885—1907)。

早期有机化学的发展概要

I. 柏尔采留斯(1814)改进了盖-吕萨克和泰纳尔的有机分析方法(1811),即把物质与氯酸钾一起加热,收集生成的水和二氧化碳。1823年起,李比希用氧化铜与物质一起燃烧,生成的二氧化碳收集在“盛钾碱(的)玻璃泡”中。杜马(1830)的氮的测定法是用氮做燃烧实验,把得到的气体加以收集,进行测量。1815年,盖-吕萨克发现氰,认为这是一个基。当时流行的信念是(例如格美林在1817年所表述的):有机化合物只有通过神秘的“生命力”的作用才能产生。

II. 孚勒和李比希在1832年发表他们关于苯甲酰基的研究。他们发现苦杏仁油(现在称为苯甲醛)、苯甲酸、苯甲酰氯、苯甲酰胺(后两个化合物是他们发现的)都含有一个原子基团 C_7H_5O , (他们写成 $C_{14}H_{10}O_2$)并称之为苯甲酰基。柏尔采留斯最初欢迎这个学说,但不久就反对它,因为他不能容许有含氧的基。1838年,李比希给基下了一个一般的定义。

杜马和布莱(1827)提出“以太林”学说,把乙醇和乙醚看成乙烯和水的化合物。

1834年,李比希采用乙基 C_4H_{10} ,并把乙醚看成乙基的氧化物 $C_4H_{10}O$,把乙醇看成是乙醚的水合物 $C_4H_{10}O \cdot H_2O$ 。柏尔采留斯却把乙醇看成是基 C^2H^6 的氧化物,即 C^2H^6O ,而乙醚是乙基的氧化物 $C^4H^{10}O$ 。

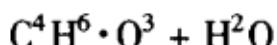
III. 作为杜马和罗朗的实验结果,杜马在1839年提出他的取代理论和类型理论。他发现,有机化合物中的氢可被当量的氯、氧等所取代,于是他提议放弃有机化合物的二元表述,代之以一元学说,把分子看成一个整体,其部分可以被取代。

罗朗指出:进行这种取代之后,化合物仍保持本来的化学性质,或者说保持其化学类型不变,他认为在取代作用中氯“占有(氢的)位置”。最初,杜马不接受这种见解,但在他研究从醋酸生成三氯乙酸以后,他采纳了罗朗的见解。

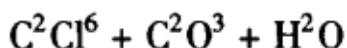
这些想法遭到柏尔采留斯的猛烈攻击,他决不承认电负性的氯能

置换电正性的氢,于是他提出一个三氯醋酸的构造式,与醋酸的结构完全不同:

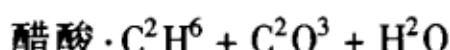
醋酸 = 水合的乙酰的三氧化物:



三氯醋酸 = 氯化碳 + 草酸:



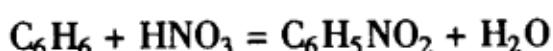
但在 1842 年,梅尔森证明三氯醋酸用新生态的氢还原很容易转变成醋酸,所以,柏尔采留斯不得不把醋酸和三氯醋酸看成极其相似的化合物。于是,他把它们的构造式写成草酸(C^2O^3)与甲基或氯化碳互相“偶合”:



并且说明与草酸偶合的物质的性质对化合物的化学性质没有什么影响。这时他已经默认取代作用,但他并没有接受一元学说或类型理论。

297

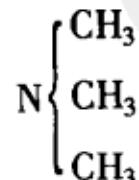
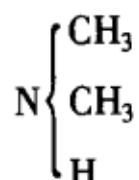
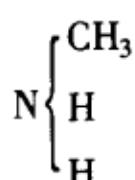
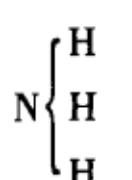
IV. 热拉尔(1839)修正了老的根基学说,并把它和类型理论结合起来。他假定:根基不能独立存在,而是复分解生成的“渣余”,例如, C_6H_5 和 NO_2 是苯和硝酸反应的渣余:



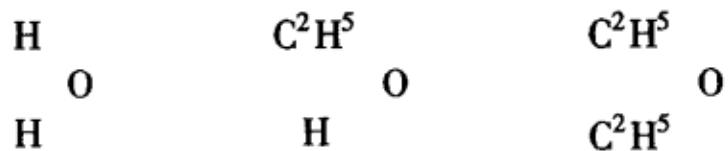
本生关于二甲胂基化合物的研究(1837—1843)证明这些化合物含有基 $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ (二甲胂基),他制得这基的自由基。[实际上,二甲胂基是 $\text{As}(\text{CH}_3)_2$]这个研究工作使柏尔采留斯感到很高兴,因为它证实了他的理论:有机化合物和无机化合物类似,只不过后者元素被前者的基所代替。

1848 年,柯尔伯和富兰克兰认为他们已成功地离析出醇基,例如,自由甲基 CH_3 。实际上,他们得到的是烃,例如乙烷 C_2H_6 ,它是甲烷的同系物。他们受柏尔采留斯的思想影响很大,特别是柯尔伯,他后来发展他关于有机化合物的结构的见解,接近于认识化合价。

V. 1859 年,武兹发现了李比希所预言的胺类化合物,即含有 NH_2 基的化合物。1850 年荷夫曼证明,它们可用 NH_3 的式子表示,只是基中一个或多个氢原子用有机基取代,由此创造出氨型:

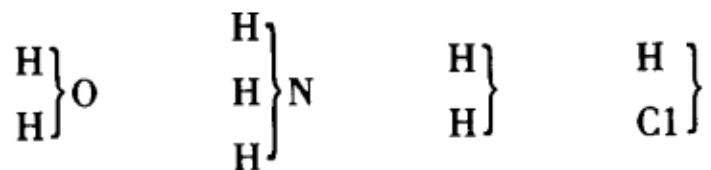


威廉姆逊从 1850 年起的研究,用实验证明了乙醇、乙醚和许多其他的无机和有机化合物都能从水型导出来:

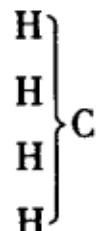


确认乙醇和乙醚的分子在蒸气状态占有相同的体积(“两体积”)是重要的一步。

298 热拉尔在 1856 年提出四种类型(水型、氨型、氢型、氢氯酸型):



1857 年凯库勒又加上沼气型:



并说碳是“四原子的”,即 1 原子 C 等于 4 原子 H。

VI. 1852 年,富兰克兰根据他对金属有机化合物的研究提出化合价的观念,1858 年凯库勒证明两个假设:(1)碳是四价的;(2)碳原子可彼此联结,能阐明大多数有机化合物的结构。1865 年,凯库勒假定,芳香族化合物中的碳原子连结成闭合的环(例如苯的六角环)。这时,类型理论不再需要,近代结构理论从而开始。



第十三章 有机化学的发展

300

巴 斯 德

路易·巴斯德(Louis Pasteur)^①1822年生于多耳。他父亲是第一帝国的老兵,拿破仑曾在战场上把勋章授给他,但后来成为制革匠。路易先在阿波瓦、后在贝藏松上学,他的才能渐渐表现出来,于是去巴黎,在1843年进入高等师范学校学习。他听巴拉尔和杜马两人的讲课;他的旺盛的精力在科学的研究中找到出路,阿羽伊(Haüy)以前的学生德拉弗斯(Delafosse)使他注意到结晶体的研究,这时他成为巴拉尔的助手。1848年他成为第戎的国立中学的物理教授。1852年他被任命为斯特拉斯堡的化学教授,1857年成为巴黎高等师范学校的主任。在这儿,他在私人的实验中研究发酵现象从而奠定了微生物学的基础。1889年用大量捐款建立了巴斯德学院,他在那儿工作一直到1895年去世。

1815—1835年,毕奥观察到一些天然存在的有机化合物像松节油、樟脑、糖及酒石酸有使偏振光的平面向一方或另一方旋转的性质。因为溶液也显示出来这种性质,说明这种性质是分子所固有的。

1844年,米希尔里希观察到,虽然酒石酸和外消旋酒石酸互为异构体,但酒石酸和酒石酸盐有旋光性,而外消旋酒石酸没有旋光性。

1848年,巴斯德发现酒石酸的晶体有特殊的半面小面(不知为什么这被米希尔里希忽略了)很像阿羽伊观察旋光石英所见的半面小

① Frankland. *J. Chem. Soc.* 1879, 638; Patterson. *Annals of Science*, 1938, iii. 431.

301 面。石英晶体可以按照小面的位置分成两组,左晶和右晶,这两种晶形有物与镜像的关系。1821年赫瑟尔(Herschel)就已指出:这可能与毕奥的观察有联系,毕奥看到有些石英晶体使偏振光平面转向右方,有的使之转向左方。

302 可见,巴斯德开始研究酒石酸时,已有大量知识可资利用,结晶形状与旋光性之间的联系已经很好地确立了。他的重要发现是:外消旋酒石酸铵钠的溶液缓慢结晶时,可以得到有小面的晶体,其小面有的在左,有的在右,“我小心分开半面晶面向右的晶体和向左的晶体,然后用偏振装置分别地检查它们的溶液,我又惊又喜地看到半面晶面向右的晶体使偏振光平面向右旋,半面晶面向左的晶体使偏振光平面向左旋。把两种晶体各取等重制成的混合溶液,由于两种偏转相等、方向相反而抵消,因而对光不产生影响。”^①巴斯德谈到:“毕奥经过30多年努力想引导化学家和他一样相信旋光的研究提供了一个获得物质分子的组成的知识的最可靠的方法,但终归无效。”

从酒石酸盐离析出的两种酒石酸,在混合时放出热量,从这溶液中结晶出来的化合物是无旋光性的外消旋酒石酸。1884年,范特荷夫和勒·贝尔(LeBel)独立地用化学结构解释了巴斯德的结果。

范特荷夫

雅柯比·亨利克·范特荷夫(Jacobus Henricus van't Hoff)^②1852年生于鹿特丹。他在德耳夫特的高等工艺学校及莱顿大学求学,还在波恩师从凯库勒学习(他觉得凯库勒为人冷淡),并在巴黎医学院受教于武兹,他在巴黎遇见勒·贝尔。1874年,范特荷夫在乌特勒支获得博士学位,做的是简单的有机化学的常规工作,他把这个工作提交上去而不提交《立体化学》,以表明他的判断是正确的。1876年,他在乌特勒支的兽医学院得到助手的职位,在这儿他写了《有机化学论》(*Ansichten über die organische Chemie*)^③第一部分,这是一部富有独创性、论述一般原理

① *Alembic Club Reprint* No. 14; *Delépiene, Bull. Soc. Chim.* 1925, xxxvii. 197.

② *Walker, Memorial Lecture. J. Chem. Soc.*, 1913, 1127.

③ 2 vols., Brunswick, 1878—1881.

的书,虽然据瓦克尔(Walker)讲,它“几乎不能卒读”。1878年,他成为阿姆斯特丹的教授,教无机化学和有机化学、结晶学、矿物学、地质学和古生物学,并指导医学学生的实习课历时18年之久。也就是在这个时期,他奠定了近代物理学的基础。

1884年,范特荷夫发表《化学动力学研究》(*Études de dynamique chimique*),其中阐述了反应速度的一般论述和热力学在化学上的应用。动态平衡原理是这样叙述的:“两系统间的每种平衡都随温度的降低而发生移动,其方向是趋于那个系统,产生此系统时有热量放出。”书中还表明了多相体系的“转变点”的重要意义。最后一节研究亲和性,其中论述了亲和势可以用可用能的降低(譬如用电动势)来量度。还涉及联系反应热和平衡常数随温度变化的方程式。阿累尼乌斯(Arrhenius)谈到这本书时说,作者“成功地利用相当贫乏的实验材料,把化学力和化学作用这样整个一个大题目发展成一个伟大的和谐的体系……为将来进一步研究展示出一个巨大的远景。”

范特荷夫关于稀溶液理论的基本著作是以《气体或稀溶液体系的化学平衡》(*L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué*)为题于1886年发表在《荷兰纪要》(*Archives néerlandaises*)及瑞典科学院院报上。这个著作和阿累尼乌斯的1887年登载在奥斯特瓦尔德(Ostwald)主编的《物理化学杂志》(*Zeitschrift für physikalische Chemie*)第一卷上的有名论文的发表,使新思想开始广泛流传起来。

1896年,范特荷夫移居柏林当大学教授,只是名义上有教学任务,还有一个研究实验室。他和迈耶尔荷费尔(Meyerhoffer)和其他人在这里研究斯塔斯弗特盐的沉积物,但这是一般常规性的研究。他死于



303

图100 L.巴斯德(1822—1895)

304

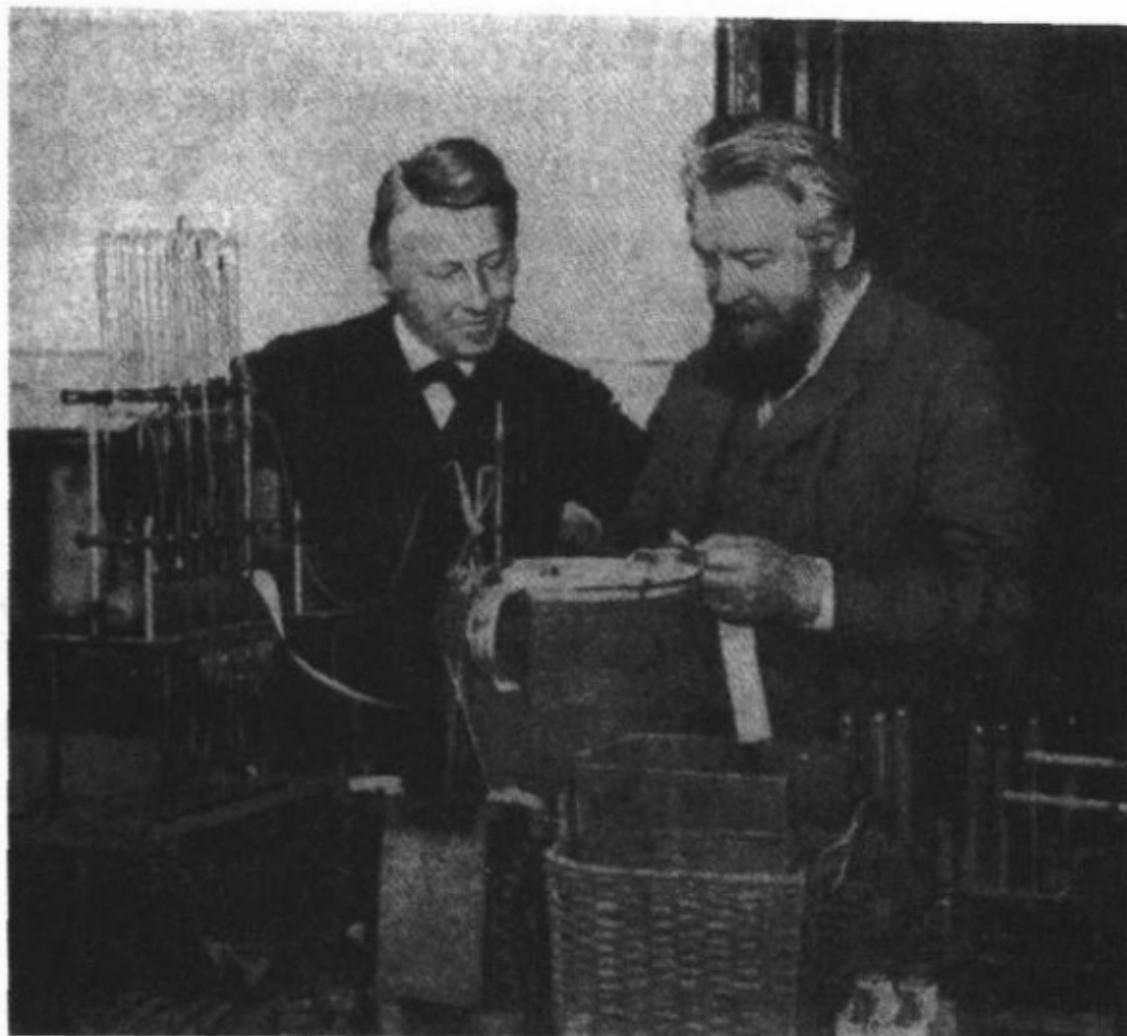


图 101 J.H.范特荷夫(1852—1911)和 W.奥斯特瓦尔德(1853—1932)

1911 年。瓦克尔说:“范特荷夫没有伟大的数学造诣或实验的技巧,也没有突出的做教师的才能,然而他影响并造就了几十年的化学思想,特别是实用化学部门。”

立体化学

1874 年 9 月,范特荷夫论巴斯德成果的小册子《化学的结构式……空间分布论》(*Voorstel tot Uitbreidiging der ... structuur formules in de ruimte*)在乌特勒支出版;1875 年发表了增补的法文译本《立体化学》(*La chimie dans L'espace*)。1874 年 11 月,勒·贝尔的论文发表在巴黎的《化学会会刊》(*Bulletin de La Société Chimique*)上。这两位作者的推理方式有些不同,但所得结果实际上是一样的。范特荷夫受凯库勒的影响比受巴斯德的影响似乎要大些。勒·贝尔的论述更抽象一些,文

中没有图,不容易懂,但更一般。

按照范特荷夫的说法:“如一个碳原子的四个亲和力为四个不同的价基所饱和时,可得到两个也仅有两个四面体,它们彼此互为对方的镜像……两个立体异构体的结构式。”凯库勒在 1867 年曾描述过碳原子的四面体模型,其中以中心球当做碳原子,指向四面体的四个顶点的四根金属线当做化合价。范特荷夫又说:“每个碳的化合物的溶液如能引起偏振面旋转,则具有不对称的碳原子。”即与碳原子相连的四个基完全不同。在这种情形下,可能存在两个互为对方的镜像的四面体。

305

维斯利采纽斯(Wislicenus)(他接受范特荷夫的想法)所研究的旋光乳酸,给这种类型的异构现象提供了一个例子:

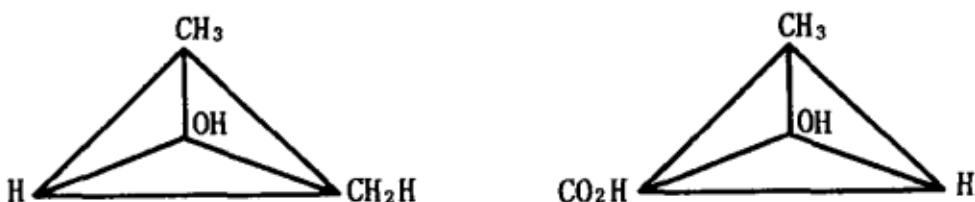


图 102 立体异构的乳酸

旋光的酒石酸含有两个不对称的碳原子,还应该有第三个异构体,其中两个不对称碳原子所引起的旋转互相抵消,结果整个分子没有旋光性。巴斯德已经制备出这种所谓内消旋酒石酸,它不同于外消旋酒石酸,因为外消旋酒石酸是 *d* - 酒石酸和 *l* - 酒石酸的化合物,而内消旋酒石酸是内部互补并且是不可析解的:

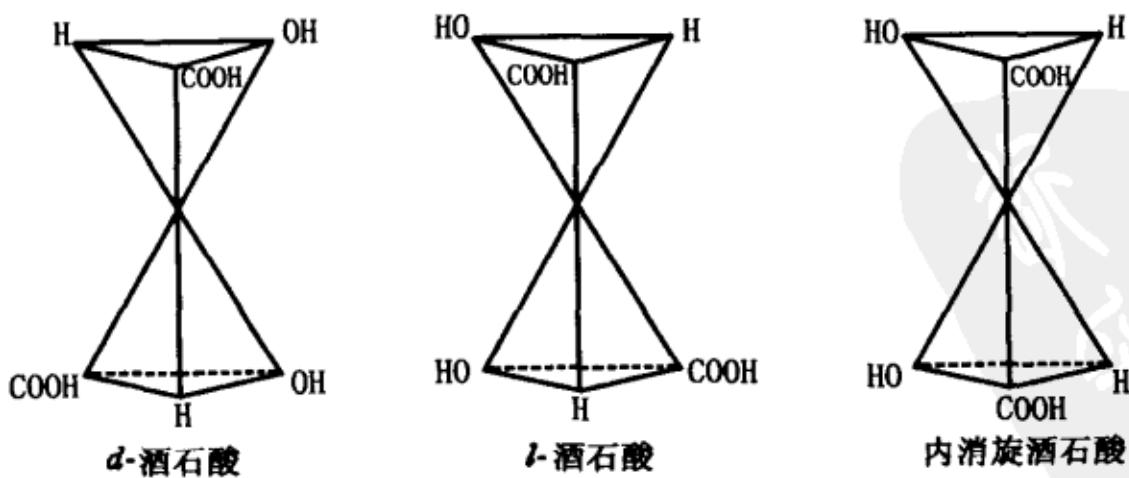


图 103 立体异构的酒石酸

维斯利采纽斯、爱米尔·费歇尔 (Emil Fischer)、拜尔、瓦拉赫 (Wällach) 以及其他人的研究工作使不对称碳原子的理论建立在稳固的基础上。

306 1874 年, 范特荷夫也能用几何异构来解释延胡索酸及马来酸的异构现象。他假定, 围绕分子中两个碳原子的两个四面体, 沿着四面体的一边联合在一起, 表示不能转动的双键, 然后, 把 H 基和 COOH 基安置到两个模型中去, 使它们彼此不能重合。它们并不是旋光异构体, 它们的物理性质有差别:

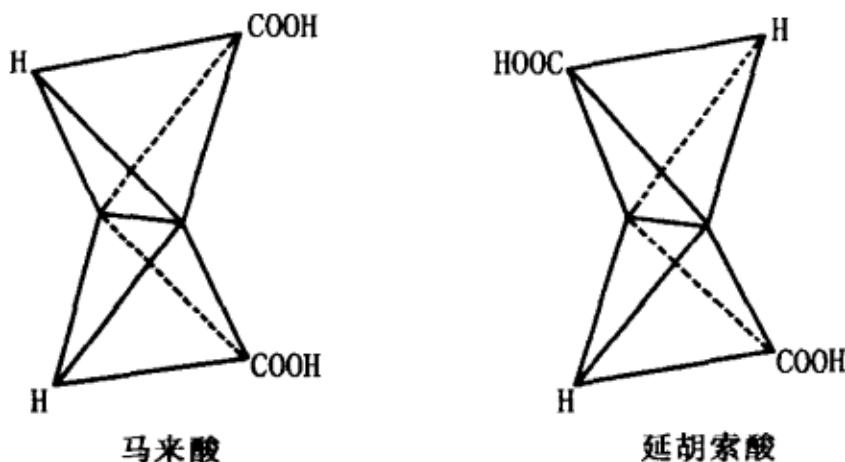
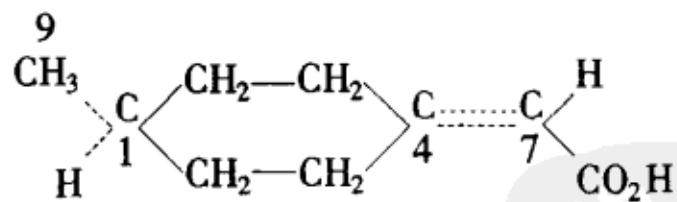


图 104 几何异构现象

307 已经证明, 存在不含不对称碳原子的旋光化合物, 但它们能形成两个不能重合的分子构型: “旋光性不是由于存在不对称碳原子, 而是来自对应的分子构型” [W.H. 普尔金 (Perkin)、波普 (Pope) 和瓦拉赫, 1909]。这种化合物例如:



环及实线表示在纸面上的键; 虚线表示通过 1、4、7, 碳原子的垂直于纸面的平面上的键。纸面不是对称面, 任何其他平面也不是对称面, 没有对称轴和对称中心, 所以, 尽管这个物质不含不对称碳原子, 它仍然是不对称的, 它是有旋光性的。

已经证实, 硒、锡、硫、铬等的化合物也有旋光性, 其中有一些化合物根本就没有碳原子。^①

^① 见 Walden 所作的总结, *Berichte*, 1925, 237; Lowry. *Optical Rotatory Power*, London, 1935.

合成有机化学

19世纪后半世纪,化学最显著的特色之一恐怕是合成有机化学以惊人的速度发展起来。无机化合物及有机化合物的区别消失以后,在实验室中制备出那些植物体和动物体内合成的化合物的尝试越来越多,虽然用的方法与活细胞的截然不同。此外,还制备出许多造物主的库房中所没有的药物和染料。在此处我们不能详细地了解这门分支,但我们可以简短地介绍19世纪三个主要的有机化学家的研究工作,多多少少也可以看出合成有机化学的进展情况。他们是:阿道尔夫·封·拜尔(Adolf von Baeyer)、爱米尔·费歇尔和维克托·迈耶尔(Victor Meyer)。

拜 尔

阿道尔夫·封·拜尔,1835年生于柏林^①,1853年赴海德堡师从本生学习。他同凯库勒也合作过,并在1858年呈交论二甲胂基化合物的学位论文。同年随凯库勒去根特,研究尿酸衍生物。1860年他回到柏林,在技术学校这一平凡的岗位上任教达20年之久,同时继续研究尿酸。1872年,他应聘去斯特拉斯堡,在这儿爱米尔·费歇尔与他来结伴。他完成了芳香烃和酚与醛的缩合的研究工作。1875年,他去慕尼黑继李比希的职务一直到1915年退休为止。他死于1917年。

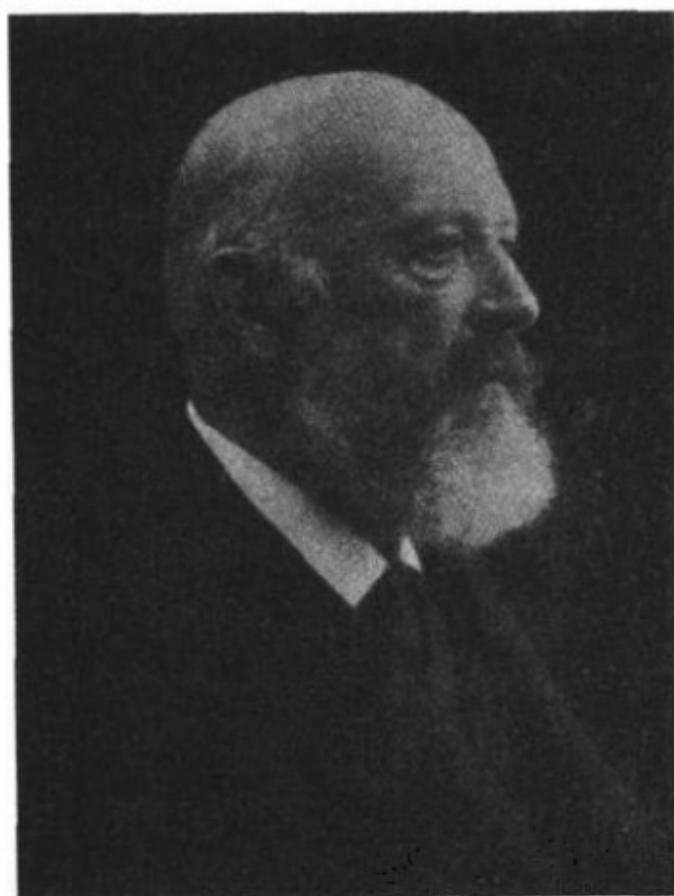
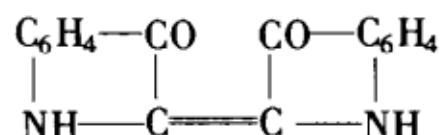


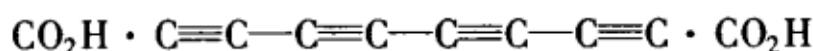
图 105 拜尔(1835—1917)

^① Memorial Lecture, Perkin. J. Chem. Soc., 1923, 1520; Nature, 1935, cxxxvi, 669; Baeyer. *Gesammelte Werke*, 2 vols., 1905.

1870 年,拜尔和爱默林(Emmerling)完成了靛蓝的首次合成。靛蓝是蓝色染料,1840 年杜马已经定出它的经验式 $C_{16}H_5NO_2$ 。他们是用靛
308 红化氯和磷及氢碘酸一起加热来进行合成的。1878 年到 1884 年间,拜尔完成他的最有名的靛蓝及其衍生物的研究。他证明靛蓝的分子式为:

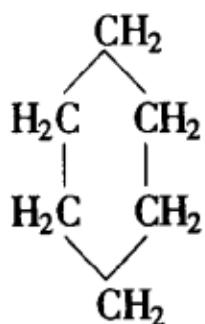


309 现在,靛蓝已经大量制造了。拜尔参加的德国染料行所用的方法使他对这题目不喜欢,从而转移注意到乙炔衍生物的研究。他制备了一系列新奇的化合物,例如,四乙炔二羧酸:

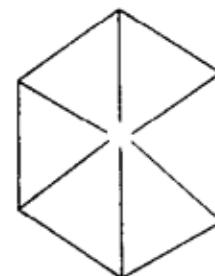


其中有一些爆炸性很强。他认为这种化合物的不稳定性是由于重键在分子中引起扭变和张力。“拜尔的张力学说”因近来发现不共面的“无张力环”,在应用于环状化合物时已经加以修正。

拜尔证明,苯加上六个氢原子后,可还原为环己烷,它不再具有任何芳香族化合物的性质。他还研究萜烯类化合物,这一系列化合物中包括松节油、各种精油及樟脑。



六氢化苯
(环己烷)

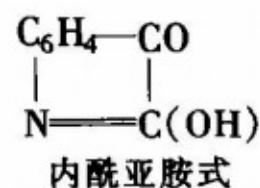
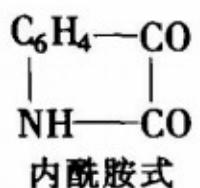


苯的中心式

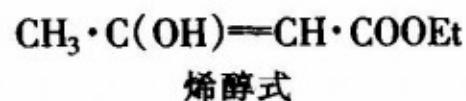
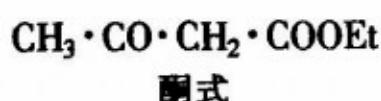
拜尔采用 1884 年洛塔尔·迈耶尔^①提出的苯的中心式,其中把凯库勒的苯的结构式(见 240 页)中形成双键的六个化合价指向环的中心。

拜尔关于靛蓝的研究使他在 1882 年得到结论:同样一种物质可以与不同的试剂起作用,就仿佛它有两个不同的结构式。例如,在靛红的情形:

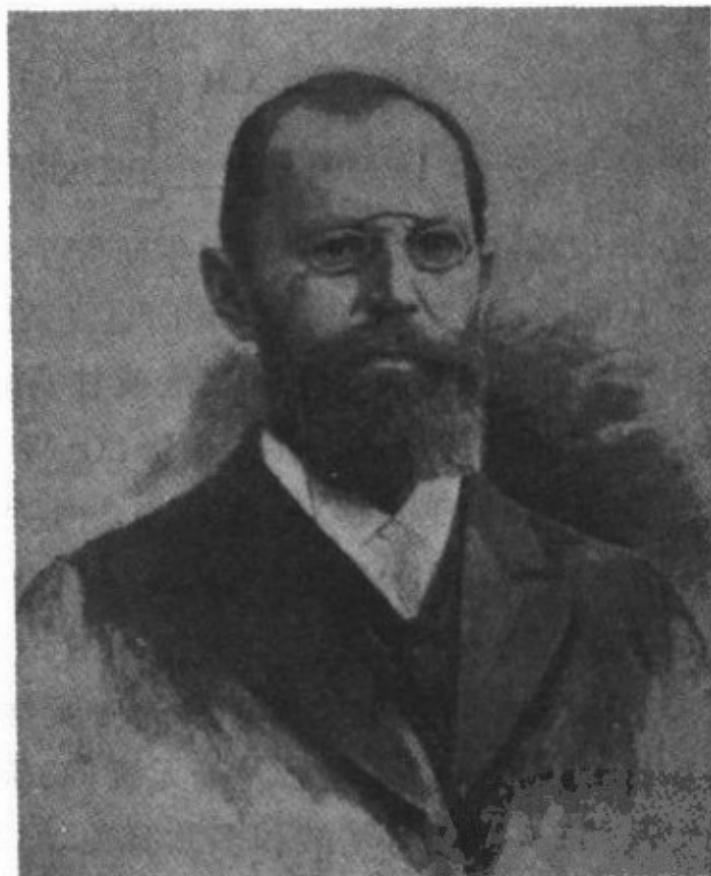
^① *Die modernen Theorien der Chemie*, 5 edit., 1884, 288; Armstrong. *J. Chem. Soc.*, 1887, li, 264; Baeyer. *Annalen*, 1888, ccxlv. 123.



这个现象称为互变异构现象。最初这现象是用分子键的振动来解释 (Laar, 1885), 但后来又提出互变异构的物质是两种式的平衡混合物, 其中一种可以迅速地转变为另一个(动态异构现象)。克诺尔及库尔特·迈耶尔(Kurt Meyer)在 1911 年和 1920 年^①离析出乙酰醋酸乙酯的两种形式证明后面的解释是正确的:



后来, 拜尔把 J.N. 科里(Collie, 伦敦大学院有机化学教授)和梯刻尔(Tickle)的研究工作进一步发展, 他们证明: 在锌盐中, 氧起的作用显然像一个四价的成碱元素(例如, 在二甲基吡喃酮中), 这点可以和铵盐对比。在他 80 岁发表的最后研究工作中, 讨论了吡喃酮的还原, 这种物质与植物色素和血中的血红蛋白属于一类。



爱米尔·费歇尔

爱米尔·费歇尔^②1852 年生于波恩附近的奥伊斯基尔亨, 1871 年是凯库勒的学生。1874 年毕业于斯特拉斯堡, 拜尔是他的导师。1882 年为埃尔兰根的教授, 1885 年为符次堡的教授。1892 年继荷夫

图 106 爱米尔·费歇尔(1852—1919)

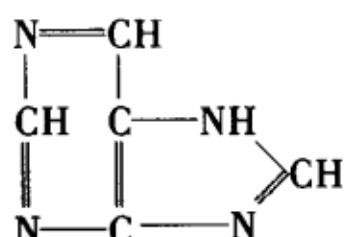
曼在柏林的职位一直到 1919 年去世。19 世纪后半世纪就已经聚集起来的专攻合成有机化学的劲头越来越冲, 费歇尔就代表这种类型的顶峰。

① 关于互变异构现象见 Perkin, J. Chem. Soc., 1914, 1176; Lowry, B. A. Report, 1904, 193.

② Memorial Lecture, J. Chem. Soc., 1920, 1157.

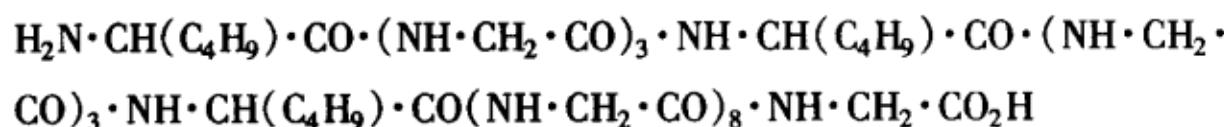
费歇尔研究工作的开端是他在 1875 年发现苯肼 $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ ，苯肼在他手中成为一个通用的羰基(=CO)试剂，因苯肼和羰基可缩合成: $C: N \cdot NH \cdot C_6H_5$ 。1884 年他发现糖也有这种反应，从而推出，糖分子中有羰基。1887 年费歇尔和塔费尔(Tafel)利用丙烯醛和乙醛产生出两个合成糖，其中之一同天然的果糖完全一样。他利用巧妙的反应并运用巴斯德用过的办法，制得有旋光性的糖: 葡萄糖、果糖和甘露糖。
311 1891 年他研究糖分子的构型，逐渐弄清楚它们的结构式。费歇尔的糖的化学式被以后的工作稍加修正。

费歇尔从研究糖转向另一类天然物质——嘌呤的衍生物的研究。茶和咖啡中的兴奋要素——咖啡因、尿酸都属于这类物质。尿酸的一些衍生物已经被李比希和孚勒研究过。费歇尔证明这一类物质可从一个碱——嘌呤衍生出来：
312



1900 年以前，费歇尔和他的学生研究了大约 130 种嘌呤的衍生物。

从嘌呤衍生物，费歇尔又转向更复杂的问题，1899 年他开始研究氨基酸。最简单的氨基酸是氨基醋酸或甘氨酸 $CH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$ ，甘氨酸缩合时，产生甘氨酰替甘氨酸 $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ 。这条路一经开始，费歇尔进而研究越来越复杂的物质，一直到 1907 年得到下面的物质：



这个复杂的有机氨基酸和天然的白朮性质上非常相似，它叫多肽，应有 618 个异构体。现在已经毫无疑问，天然蛋白质因含有—CO·NH—这个基团，从而与氨基酸和多肽有关。

维克托·迈耶尔

维克托·迈耶尔^①1848 年生于柏林，从 1865 年起在海德堡师从

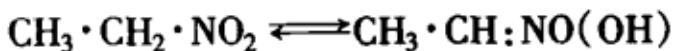
^① Thorpe, Memorial Lecture. *J. Chem. Soc.*, 1900, 169.

本生学习,后成为他的助手;1868年他去柏林同拜尔合作研究有机化学,在符腾堡作了短期居留之后,1872年成为苏黎世理工学校教授。1885年他去哥丁根,1889年他去海德尔堡。他是一位卓越的教师,又是不倦的研究者,他比拜尔或爱米尔·费歇尔有更加广泛的兴趣,他死于1897年。

1874年维克托·迈耶尔研究脂肪族硝基化合物,这个题目花费了他和他的学生20年时间。发现硝基乙烷(一个真正的烃的硝基取代产物)和亚硝酸酯互为异构体:



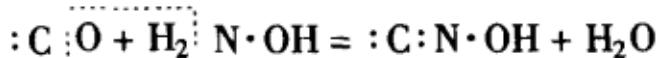
并且和氢氧化钠起作用如同一个酸,这时形成其互变异构体称为氮羧酸:



作用后得到其钠盐 $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NO(ONa)}$ 。

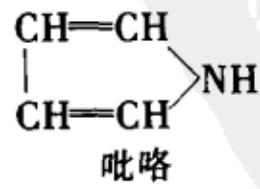
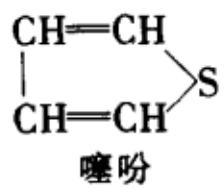
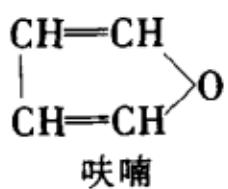
1877年,他描述著名的蒸气密度法,后来又作了许多改进,使得在高温也能进行测定,并证明高温下溴和碘的分子离解为原子。

1882年,他研究羟胺与醛和酮的作用,发现一系列重要的化合物——肟类化合物。这类化合物是醛或酮中的羰基与羟胺缩合而产生的:



肟的异构现象引起许多更有趣的研究。

1882年某次讲课时,维克托·迈耶尔发现一种苯的样品不发生拜尔所描述的靛吩咐反应,即同硫酸和靛红形成蓝色。后来发现,讲课时用的苯是从苯甲酸制备的,所以非常纯;通常用的煤焦油中的苯,因为里面含有噻吩,所以有此反应。噻吩是五原子环化合物,1883年被维克托·迈耶尔发现,它和呋喃(其衍生物糠醛,1831年为多伯临纳,1845年为佛温斯发现)及吡咯(1834年隆格认出来但未分析,1866年拜尔确定其化学式)很相似:



1891年,维克托·迈耶尔研究一系列爆炸性气体混合物的着火温度,发现容器壁对此有非常显著的影响。1893年他研究氢碘酸的分

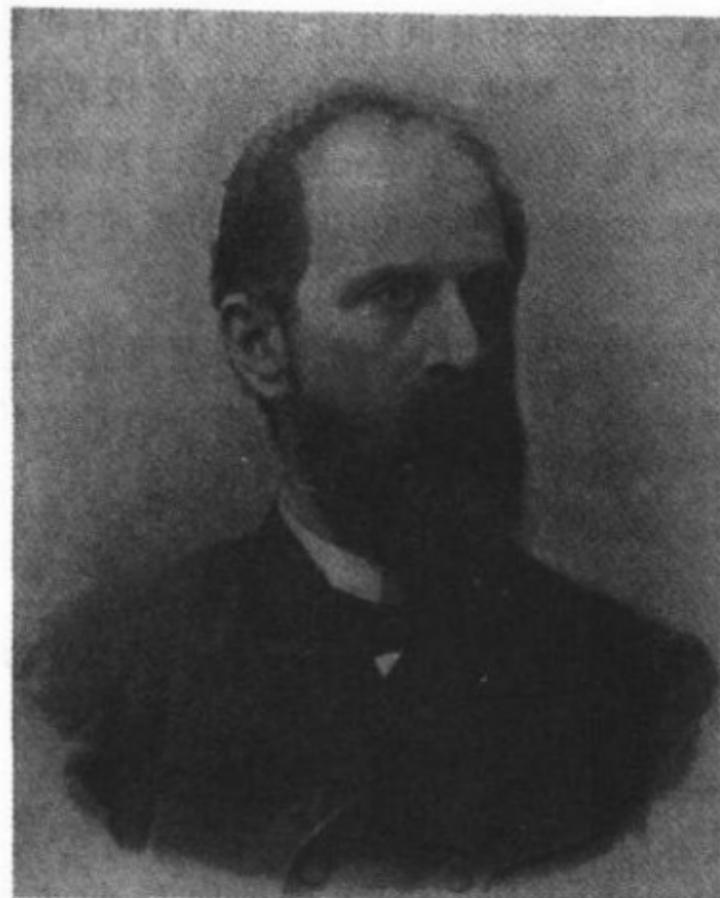
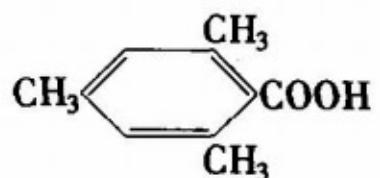
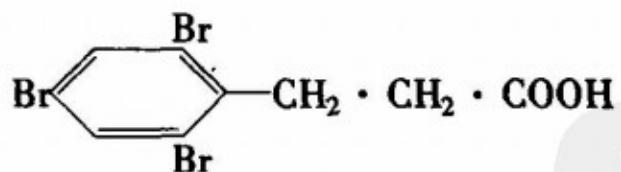


图 107 维克托·迈耶尔(1848—1897)

315 大多数的取代产物,与醇及氯化氢在冷时作用,迅速产生酯;但三代苯甲酸,例如:



就不行,除非在当中插入碳原子链把羧基 COOH 延长到苯环以外,像在



中。一般认为,在前一个化合物中,邻位取代物极其靠近羧基,引起屏蔽效应,如用原子链把羧基延长以后,就观察不到这种效应了。现在知道,这种解释只对某些情形才对,“邻位效应”还与取代基的电化学性质(“极性”)有关,这事实会使柏尔采留斯感到高兴。

后来,合成有机化学的进一步发展使我们认识了许多类新的化合物,并且知道了许多引入取代基和进行分析的特殊方法。

解,证明这是一个可逆反应。

1892—1894 年,维克托·迈耶尔和他的学生研究有机碘化合物:碘苯甲酸、碘酰苯甲酸、碘代苯、碘酰苯及由强碱二苯碘化氢氧衍生出来的化合物。这些物质中,碘的作用如同一个成碱元素,像铵盐中的氮一样,从理论上来看,它们是非常有趣的研究对象。

从 1894 年到 1897 年,维克托·迈耶尔及其学生研究所谓“位阻”现象。这就像苯

甲酸  COOH 及其

总结和补充

有机化学的发展

路易·巴斯德(1822—1895),斯特拉斯堡和巴黎的教授,从1889年起任巴斯德学院院长,研究旋光性,观察到酒石酸及酒石酸盐的晶体上有平面小面,而外消旋酒石酸盐没有,并通过结晶析解旋光性化合物——外消旋酒石酸钠铵(1848—1850)。他还析解消旋的或不旋光的物质,用和一个旋光的酸或碱一起分步结晶(1853),或培养一种霉菌可优先耗掉一种形式(1860)。他发现左旋酒石酸和内消旋酒石酸。巴斯德为发酵的生机论提供了实验证明(1857),后进行细菌学的重要研究,驳倒“自然发生说。”

1874年,范特荷夫和勒·贝尔独立地阐明旋光性和存在不对称碳原子之间的关系。汉斯·兰道特(Landolt 1831—1901)研究旋光性,他是柏林的教授,还研究有机砷化合物及有机锑化合物(1853),并验证约翰·霍尔·格拉斯通(John Hall Gladstone 1827—1902)及J. 代尔(Dale)1858年提出的物质折射率的经验公式。1880年,L. 洛伦兹(Lorenz)和H. 洛伦兹(Lorentz)独立地提出分子折射的理论公式。1880年起,J. W. 布律尔(Brühl 1850—1911)从此观点研究分子折射,特别考虑到结构的影响。

316

老爱米尔·艾伦迈耶尔(1825—1909),法兰克福的教授,提出化合价理论(1863)及结构表示法(1867),发现异丁酸(1865),发现萘(1866)、羟基丙酸和乳酸的组成(1867f.),阐明内酯的结构(1880),合成酪氨酸(1883)。

亚历山大·米哈伊洛维奇·布特列洛夫(Alexander Michailowitsch Butlerov 1828—1886),圣彼得堡的教授,制备合成己糖(“methylenitan”)(1861),从烷基锌与酰基氯制备第三醇(1864),他研究丁二烯的异构体,从而知道“动态异构现象”的存在(1877)。

约翰·彼得·格里斯(Johann Peter Griess),特伦特河岸的伯尔顿的

阿尔梭普父公司的化学家,发现芳香族重氮化合物(1858;1860年发表)。1894年,提宾根的教授汉斯·封·贝施曼(Hans von Pechmann)通过碱与亚硝胺作用发现脂肪族重氮化合物。

卡尔·绍莱美尔(Carl Schorlemmer 1834—1892),曼彻斯特的有机化学助手(1859),教授(1874)(这是英国第一个有机化学教授职位),研究烷属烃(1861f.),证明设想的自由基 CH_3 及氢化乙基 $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}$ (过去看成是异构体,实际上完全一样,有化学式 C_2H_6)。他发现把第二醇转变为第一醇的一般方法(1866),研究链烷烃的沸点(1872)以及金精(1871)和环庚酮(1874)的组成。他和罗斯科合著的大部头的《化学概论》(*Treatise on Chemistry*,1877f.)英文版的有机部分没有完成,布律尔在德译本中加以补全。

鲁道夫·费悌希(Rudolf Fittig),提宾根的教授(1869),斯特拉斯堡的教授(1876),发现频哪醇反应(1859)及联苯(1862),通过钠与烷基卤和芳基卤的混合物作用合成芳香烃(“费悌希反应”)(与陶伦斯合作1864),合成1,3,5-三甲基苯(1867),发现间苯二酸(1867),研究络盐(例如 $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6$ 及 $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$)(1868),研究胡椒碱(1869f.),发现菲[同奥斯特迈耶尔(Ostermeyer),1872;格莱塞(Glaser)和格瑞伯几乎同时得到它],提出苯醌的二酮式(1873—1876),研究不饱和羧酸(1877—1904),发现香豆酮(1883),合成 α -萘酚(1885),研究酮酯(1887f.),发现丁二酮(1887),证明 γ -醇酸和内酯的生成关系(1881—1904)。

老威廉·亨利·普尔金(William Henry Perkin, senr. 1838—1907),制出第一个“苯胺”染料,苯胺紫(1856),合成甘氨酸(普尔金和杜巴,1858)、酒石酸(普尔金和杜巴,1861)、香豆灵(1868)和肉桂酸(1877,“普尔金反应”),研究水杨甙的组成(1868)及磁(致)旋光率与化学组成之间的关系(1884—1907)。

约翰·维斯利采纽斯(Johann Wislicenus 1835—1902),符次堡及莱比锡的教授,研究醛氨缩合(1857—1858)及乳酸(1863—1875)。他采纳并推广范特荷夫的立体化学理论(从1875年起)。从1874年起,维斯利采纽斯和他的学生康拉德(Conrad)和李姆巴赫(Limpach)研究应用乙酰醋酸乙酯(1863年为哥依特发现,1865年为富兰克兰和杜巴独立地发现)于有机合成上面,例如,合成戊二酸(1878)、甲基- β -丁基甲酮(1883)等。康拉德和李姆巴赫(1874—1877)制定出合成方法的细节,这合成方法依赖于乙酰醋酸乙酯的钠衍生物和烷基碘的相互作

用。维斯利采纽斯发现乙烯醚(1878)及乙烯基醋酸(1899)。他发现的叠氮酸的简单合成法(1892)及关于不饱和化合物的几何异构现象的论文(1887—1879)都是很重要的。

阿道尔夫·拜尔(1835—1917),柏林和慕尼黑的教授,研究嘌呤的衍生物(1861—1870),发现吲哚,确定靛蓝的组成并合成靛蓝(1866—1885);他提出碳环的张力学说(1885);研究苯及其衍生物的还原产物(1888—1893);采用苯的“中心式”(1888),研究萜烯类化合物(1893—1899)。研究萜烯类的化合物的还有:巴黎的阿尔宾·哈勒(Albin Haller 1849—1925),哥丁根的奥托·瓦拉赫(Otto Wallach 1847—1931),威廉·亨利·(小)普尔金(William Henry Perkin, junr)和赫尔辛基的古斯塔夫·科姆巴(Gustav Komppa)。

威廉·库尔奈(1842—1911),他是米兰的教授,提出吡啶的结构式(1869),制定出决定苯的取代产物的定位的方法(1874),并合成天门冬酰胺[同曼诺齐(Menozzi)一起,1887]。

阿尔伯特·拉顿堡(Albert Landenburg 1842—1911),布列斯劳的教授,提出苯的棱柱式(1869),研究硅的脂肪族(1867—1872)和芳香族(1873—1874)化合物[一部分研究是由巴黎的教授查理·付利德尔(1832—1899)合作的],合成有旋光性的毒芹碱(1886),并研究其他生物碱的结构(1879 年起)。

318

雅柯比·弗尔哈德(Jacob Volhard 1834—1910),哈勒的教授,合成肌氨酸(1862)、肌酸(1868),发明硫氰酸盐—银滴定法(1874),合成噻吩(1885)。

卡尔·格瑞伯(Carl Graebe 1841—1927),日内瓦的教授,证明茜素与锌粉一起蒸馏可还原成蒽[同李别尔曼(Liebermann)合作,1868],从蒽酿合成茜素(同李别尔曼合作,1869),定出蒽的结构(同李别尔曼合作,1869),发现吖啶[同卡罗(Caro)合作,1870],离析并合成咔唑(同格莱塞合作,1872),合成喹啉的衍生物(1878),合成苊(1893)。他也研究染料。

卡尔·李别尔曼(Carl Liebermann 1842—1914),柏林的教授,研究亚硝酸和酚的作用以及第二胺(“李别尔曼反应”)(1874),研究蒽酿和茜素(同格瑞伯合作,1868—1882)、蒽和菲(同格瑞伯合作,1869—1870)、栎素和鼠李醚(1879)的构造,并发现所谓李别尔曼染料——一部分属于靛酚。

维克托·迈耶尔(1848—1897),苏黎世和海德尔堡的教授,发现脂肪族硝基化合物(1872)、亚硝基化合物、肟基化合物和硝脑类化合物(1875—1882),发现噻吩(1882)、肟及其异构现象(1883—1890),发现亚碘酰、碘酰基、碘𬭩化合物(1892—1897)以及位阻现象(1894—1897)。在物理化学方面,他发明排代法测定蒸气密度(1878—1880),研究反应速度和平衡,并进行高温的研究。

爱米尔·费歇尔(1852—1919),柏林的教授,研究品红碱(1878),发现苯肼(1875)并应用苯肼作为广泛地研究糖的结构、合成及构型的试剂(1884—1900);研究并合成几个嘌呤类化合物(1882—1901);合成多肽(1900—1906);研究瓦耳登转化作用(1908—1912),研究鞣物质的结构与合成(1912—1919)。多肽和蛋白质的化学也为爱米尔·阿布德哈尓顿(Emil Abderhalden,生于1877年)所研究。

提奥多·库尔悌斯(Theodor Curtius 1857—1928),海德尔堡的教授,发现重氮基醋酸乙酯(1883)、联氨(1887)、叠氮酸及其衍生物(1891)、吡唑啉衍生物(1891)、苯醛连氮和醛连氮类化合物(1900)和所谓四嗪衍生物(1906)。他研究乙醇酸酯(1883)和多肽(1904)。

319

恩斯特·贝克曼(1853—1923),埃尔兰根和莱比锡的教授,改进在溶液中测定相对分子质量的凝固点法(1888)和沸点法(1889),并发明有用的仪器;有机化学方面,他发现肟的“贝克曼重排”(1886f.),研究从薄荷醇制造百里酚(1896),并研究糠醛的技术用途(1919);无机化学方面,他研究硫的高氯化物(1909f.)。

路德维希·克莱森(Ludwig Claisen, 1851—1930),埃克斯-拉·夏佩和基尔的教授,制备芳香族的酮酯(1881)、苄叉丙酮(1881)及苯酰醋的酯(1887)。他把乙酰醋酸乙酯的合成解释为形成中间化合物——邻位化合物(1887—1888, 1897);他通过酮和酸酯在钠、乙醇钠或氨基钠存在下进行缩合制备 β -二酮(1887f.), 所谓羰基化合物(有基- $\text{CH}_2\text{-CO-}$ 化合物)的克莱森缩合;合成吡唑[迟于克诺尔(1885)和爱米尔·费歇尔(1885)]和从1,3-二酮和草酰乙酰丙酮与苯肼合成二吡唑衍生物(1894);研究异构现象的实例,包括 $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO-}$ 转变成 $\text{R}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO-}$, 以及这种酮式和烯醇式的互变异构现象,他举出乙酰二苯酰甲烷为例(1892f.), 从而认识负性基团的影响。

欧根·巴姆别尔格(Eugen Bamberger),苏黎世的教授,研究胍的衍生物(胍胺等)(1880),发现惹烯(1885)和芘(1887),推荐使用钠及戊醇

做还原剂(1887),研究萘胺的还原产物(1888f.),研究氰尿酸(1890)、氰胺(1892),还原硝基苯成亚硝基苯和苯胲(1894f.)、苯基重氮胺(1899)、氧化二甲基苯胺(1899)和亚硝基化合物的异构现象(1903)。他同韩齐(Hantzsch)关于重氮化合物的结构进行了长期的争论(1894—1900)。

亚瑟·韩齐(Arthur Hantzsch 1857—1935),莱比锡的教授,研究从乙酰醋酸乙酯的醛氨进行吡啶的合成(1882),研究香豆酮(1886)、噻唑(1889)、氮的立体化学和肟类化合物的结构[同维尔纳(Werner)合作,1890]、重氮化合物(1894f.),离析出连二次硝酸(1896),研究苯硝基甲烷和作为伪酸的硝基酚的互变异构现象(1899;1905f.),研究氰尿酸和氰白的结构(1905f.),应用物理化学方法(例如电导法)于有机化学,提出指示剂理论(1907)和酸的结构学说(1917—1925)。

路德维希·克诺尔(1859—1921),耶拿的教授,研究吡唑啉酮和异吡唑啉酮及其衍生物(1883—1911),发现重要的药物安替比林(苯二甲基吡唑啉酮)(1887)。他研究显示互变异构现象的化合物,例如:二乙酰丁二酸乙酯(1896f.),乙酰醋酸乙酯(1904),乙酰丙酮(与 H. 费歇尔合作,1911),使得他把互变异构物质看成处于动态平衡下的两种物质的混合物(“稳变异构混合物”),并且他能用实验证明这种见解。他制定比色方法测定这种互变异构混合物中烯醇式和酮式的比例[同 H. 舒伯特(Schubert)合作,1911]。他想出一种制备丙酮基丙酮的方法(1900),发现氨基乙醚(同 G. 迈耶尔合作,1905),并研究哌嗪衍生物和生物碱(1904)。

威廉·亨利·(小)普尔金(1860—1929),爱丁堡的哈利奥·瓦特学院(Heriot Watt College)的教授(1887—1892),曼彻斯特的教授(1892—1913),牛津的教授(1913—1929),合成聚甲烯环状化合物(1883—1894),苯酰醋酸乙酯及其衍生物(1884—1886),通过把邻苯酰醋酸和硫酸一起加热合成蒽醌(1891),还合成了茚和四氢化茚及衍生物(1894f.),二甲基和三甲基戊二酸(1895f.),樟脑及其衍生物(1897f.;与 J.F. 梭普合作合成樟脑酮酸,1897),许多生物碱(1890—1929):小檗碱,那可汀、可他宁、隐品碱、原雅片碱、马钱子碱;萜烯类化合物(1904—1921;萜品醇,1904),巴西灵和苏木精(1901—1928),哈尔碱和哈梅灵(1912—1927),异噻唑衍生物(1925—1926)。他关于聚甲烯环状化合物的研究导致拜尔的张力学说(1885,见 254 页)。

约翰内·梯尔 (Johannes Thiele 1865—1918), 慕尼黑和斯特拉斯堡的教授, 发现氨基脲 (1894), 研究四唑衍生物 (1895) 和硝酰胺 (1895), 发现富烯 (一种有色的碳氢化合物) 的衍生物 (1900), 研究胍的衍生物 (1892f.) 及不饱和内酯类化合物 (1899—1902) 并提出“余价”学说 (1899) 来解释双键加成反应和苯的构造。

维克多·格林亚 (1871—1935), 南锡和里昂的教授, 发展所谓格林亚反应 (1900)——一部分是被他的老师 P.A. 巴比埃 (Barbier) 发现——他在合成反应中在乙醚溶液中用卤化烷镁 ($MgRX$) 代替烷基金属。

理查德·威尔斯退特 (Richard Wilstätter 1872—1942), 慕尼黑及柏林的教授, 研究生物碱及其衍生物 (托品酸、莨菪碱、颠茄碱、芽子碱、古柯碱) (1896—1903), 合成甜菜碱 (1902), 研究卵磷脂 (1904)、邻醌类、醌亚胺类和吡喃酮类化合物 (1904f.)、叶绿素 (1906f.)、各种花色素 (花青甙等)、血液中的色素等 (1913f.), 二氧化碳被植物的同化 (1917f.) 和酶 (1921f.)。

保尔·萨巴梯埃 (Paul Sabatier 1854—1941), 制得纯粹的二硫化氢 (1886), 引进催化氢化的方法 (1897 年起)。

亨利·爱德华·阿姆斯强 (Henry Edward Armstrong 1848—1937), 在伦敦是荷夫曼和富兰克兰的学生, 在莱比锡是柯尔伯的学生 (1867), 芬斯伯利·色克斯的伦敦研究院的教授 (1871), “城市及行业”研究院教授 (1879—1891); 研究萘的衍生物 (1881—1900), 蒽烯类化合物和樟脑 (1878—1902), 染料颜色的醌型学说 (1888; 1892); 著有无机化学、有机化学、科学教学法等方面的著作。他是电离理论的尖刻的批评者。

威廉·杰克逊·波普 (William Jackson Pope 1870—1939), 曼彻斯特技术学院教授 (1901), 剑桥的教授 (1908), 研究范围大都在立体化学, 特别是旋光化合物 (见 252 页) (包括非碳元素) 之内; 引用樟脑磺酸拆开有旋光性的碱, [同李德 (Reed) 合作] 用羟基茚满胺拆开有旋光性的酸; 同 C.S. 吉本生 (Gibson) 合作制备“芥子气” (1920)。

吉尔伯特·托马斯·莫尔根 (Gilbert Thomas Morgan 1870—1940), 皇家科学学院助手, 都柏林的教授 (1912), 伯明翰的教授 (1919), 特丁顿的化学研究实验室主任 (1927), 研究染料、有机砷、锑、硒、碲的化合物、配位化合物、催化氢化作用、酚-甲醛缩合产物。

亚瑟·拉普瓦尔斯 (Arthur Lapworth 1872—1941), 伦敦高德斯密学院化学系主任 (1900), 曼彻斯特的无机化学和物理化学讲师 (1909), 有

机化学教授(1913),无机化学和物理化学教授(1922);他是根据化合价的电子理论来研究有机化学的开创者,还研究氰醇的生成(1907f.);酯化机构(1908f.);丙酮溴化过程中烯醇式—酮式互变现象(1913);水和乙醇的基本性质以及酸和碱的一般理论(1908),后为娄里(Lowry)和布朗施泰德(Bronsted)所发展。

约瑟林·费尔德·梭普(Jocelyn Field Thorpe 1872—1940),最初学工程,后来在伦敦和海德尔堡学化学;曼彻斯特的讲师(1897),伦敦帝国学院的教授(1913);研究樟脑和萜烯类化合物[普尔金和梭普,合成樟脑酮酸,1897;合成樟脑酸,(1903)(科姆巴也独立地合成樟脑酸,1903)];亚氨化合物和四氢化茚的衍生物(1904f.);戊烯二酸(1923f.);互变异构现象和桥环(1911f.)。

第十四章 物理化学史

322

亲和性及质量作用

亲和性理论是物理化学中最早被研究的分支之一。首次把 *affinitas*(亲和性)这词用在化学关系的意义上的是阿尔伯特。波意耳、梅猷、格劳伯、牛顿、施塔尔都提出过有择亲和性的观念。

↔	⊖	⊕	⊖	▽	⊖v	⊖^	SM	△	♀	♂	♀	♂	○	♂	⊖	▽
⊖v	♀	♂	△	⊕	⊕	⊕	⊕	⊖	⊖v	○	△	♀	♂	⊖	♂	▽
⊖^	⊖	⊖	⊖v	⊕	⊕	⊕	⊕	♂	△	♀	PC	♀	♂	⊖	♂	⊖
▽	♀	♂	⊖	⊖v	⊖	⊖	⊖	⊖	⊕	♀	♂	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
SM	△	♀	▽	⊕	⊕	⊕	⊕	⊖	⊖v	○	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
♀	△	♂	⊖	⊖v	⊖	⊖	⊖	⊖	⊕	♂	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
♂	⊖	⊖	⊖v	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖
○	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖	⊖

♂ Esprits acides.
 ♂ Acide du sel marin.
 ♂ Acide nitreux.
 ♂ Acide vitriolique.
 ♂ Sel alcali fixe.
 ♂ Sel alcali volatile.

♀ Terre absorbante.
 ♀ Substances métalliques.
 ♀ Mercure.
 ♀ Régule d'Antimoine.
 ♀ Or.
 ♀ Argent.

○ Cuivre.
 ○ Fer.
 ○ Plomb.
 ○ Etain.
 ○ Zinc.
 ○ Pierre Calaminaire.

Ⓛ Soufre minéral. [Principe.
 Ⓛ Principe huileux ou Soufre
 Ⓛ Esprit de vinaigre.
 Ⓛ Eau.
 Ⓛ Sel. [danta.
 Ⓛ Esprit de vin et Esprits ar-

图 108 日奥孚拉的亲和性表

1718 年, 日奥孚拉把包括酸和碱在内的物排成一个亲和性表。每一列顶端的物质可同它下面的所有物质化合。把下面的物质排成这

样,使任何物质可以从它下面的物质与顶端物质的化合物中,把它下面的物质置换出来。这种方法为柏格曼所推广(1775),虽然包梅在1773年已经指出必须有两张表:一张是关于常温下溶液的反应,另一张是关于熔化的反应。柏格曼还指出:为了使反应进行完全,有时必须用过量的试剂。

323

1674年,波意耳在谈到大气对物体的作用时说^①:“很久以来我就认为,有时溶媒的量已能补偿其强度之不足,可能比化学家通常所理解到的大得多。”1777年,温采尔认识到,溶液中物质的浓度对其亲和力有影响,他证明,金属在酸中溶解的速度与酸的浓度成正比。不管怎样,首先明确指出“质量效应”的还是贝尔托莱。^②他认为增加浓度使反应继续进行;反应通常是不完全的,而是建立起平衡状态,在这种状态下,反应产物也有变回成为原来物质的趋势:“亲和力并非从化合物中置换出某物质的独一无二的力量,但在化合和分解时,它有某种程度的决定性……一种物质被另外两种物质以相反力量作用,就被它们划分开来,分配的比例不仅依赖于亲和力的固有强度,而且还依赖于现存的作用物体的量,所以,为了产生相等的饱和度,分量可以补充亲和力强度之不足。”

贝尔托莱的见解使他得出变比例化合的错误学说,这学说为普卢斯所推翻,学说的正确部分也没能充分地予以利用。盖-吕萨克赞成质量作用定律;亨利希·罗斯在1824年用质量作用定律解释某些反应;柏尔采留斯指出:批评质量作用,认为它与定比定律不相容,这纯粹是出于误解。大多数教科书至少还提及这个学说,有些还表示赞成。亨利^③对这理论提出五点反对意见之后说道:“尽管对于贝尔托莱的理论有这些反对意见,这是因为其作者在解释化学现象时,把它推广到如此之远,但我们仍然必须承认,正如这位精明的哲学家指出的,外力对改变化学亲和力的效果极其显著。”贝尔托莱曾假定产生挥发性或不溶性产物可以大大地改变反应的进程。

324

1853年,本生^④爆炸一氧化碳和氢的混和物,用的氧不足以燃烧两

① *Suspicious about the Hidden Qualities of the Air; Works, ed. Birch; 1744, iii. 464.*

② *Recherches sur les lois de l'affinité, 1801; Essai de statique chimique, 1803; Ostwald's Klassiker No. 74.*

③ *Elements of Experimental Chemistry, 9th ed., vol. i. 64 (1823).*

④ *Annalen, 1853, 1xxxv. 137.*

种气体,得到了奇怪的结果:每种气体与氧化合的量不是随着两种可燃气体的比例均匀地改变,而是以某些组成的整数倍跳跃式地(Par saltum)变化。当然,这个结果和贝尔托莱的理论不相容。后来,豪斯特曼(Horstmann)^①(1877),特别是狄克松^②(1884)都证明这结果是错误的,他们证明如果能防止蒸气在量气管壁上凝结,则分配是连续的,并且符合质量作用定律。

1850年,路德维希·威廉米(Ludwig Wilhelmy)^③首次研究一个化学反应进行的速率,这个反应是在酸存在时,蔗糖的(水解)转化,它特别适于实验研究,因为用偏振计可以追随反应的进行,而不扰乱反应体系的条件。威廉米发现,在大量的因而实际上是恒量的水存在下,在很小的时间间隔 dt 内,起变化的蔗糖量与其时存在的总是 M 成正比:

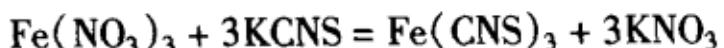
$$-\frac{dM}{dt} = kM, \text{式中 } k \text{ 是一个常数}$$

$$\therefore -\log M = kt + \text{常数}$$

325

1850年,威廉姆逊指出化学平衡的动态特征,即化学平衡是两种相反的变化以相同的速率进行时的结果。

1855年,J.H. 格拉斯通^④研究下面的反应:



由于 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 的产生,反应量可以从溶液颜色的深度来测定。平衡状态建立起来:“这些二元化合物里,如果有一个质量改变,就会引起其他的二元化合物的每一个的量发生变化,量的比例是循规律累进的。”

贝尔托莱和贝昂·德·圣·日尔^⑤(1862—1863)研究了反应



这是非常重要的研究工作。这反应永远不会完成,而是慢慢趋于相当于平衡状态的极限。不管一开始是醇和酸混合还是酯和水混合,都达到同一平衡状态。“每一瞬间生成酯的量与反应物的量的乘积成正

① *Annalen*, 1878, exc. 228.

② *Phil. Trans.*, 1884, clxxv. 617.

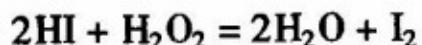
③ *Ann. Physik*, 1850, lxxxi, 413, 449; Ostwald's *Klassiker* No. 29.

④ *Phil. Trans.*, 1855, exlv. 179.

⑤ *Annales de chimie*, 1862, lxv. 385; lxvi, 5; 1863, lxviii. 225.

比,与体积成反比。”虽然他们成功地推导出反应速度的数学公式,贝尔托莱和圣·日尔并没有得出后来 C. M. 古德堡(C. M. Guldberg)和 P. 瓦格(P. Waage)正式陈述的质量作用定律,因为,虽然他们知道有逆反应发生,但他们没有把酯和水之间逆反应的速度考虑进去。

1866—1867 年,牛津的哈顾尔(Harcourt)和埃松(Esson)^①试图得到化学变化过程中的知识,他们研究稀硫酸存在下的反应:



哈顾尔和埃松还研究过,在稀硫酸和硫酸锰存在下,用草酸还原高锰酸钾的反应。这是连续反应,其中物质 A 转变为中间物质 M,然后 M 生成最终物质 B。他们建立了所研究的反应的微分方程,并且求出解来。

克利斯蒂安那(现在的奥斯陆)大学应用数学教授古德堡和化学教授瓦格首先以最一般的形式宣布质量作用定律。1864 年他们的第一篇论文用挪威文发表;1867 年用法文发表全部的论文。^②他们指出,如在力学中一样,“我们必须研究这样的化学反应,其中产生新化合物的力被其他的力所平衡……反应是不完全的,而是部分的”。他们把“有效质量”定义为单位体积内的分子数。“当两个物质 A 与 B 由于双取代变成两个新物质 A' 及 B',且在同样条件下,A' 及 B' 可把自己转变为 A 及 B……生成 A' 及 B' 的力随反应 A +

326

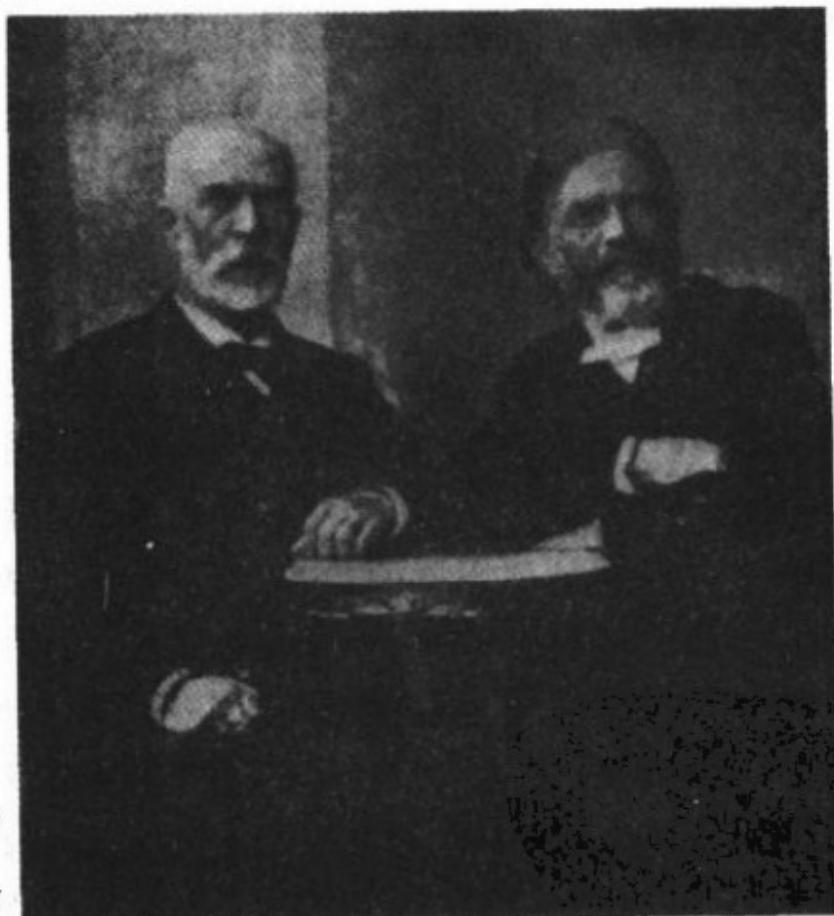


图 109 C. M. 古德堡(1836—1902)
和 P. 瓦格(1833—1900)

① *Phil. Trans.*, 1866, clvi, 193; 1867, clvii, 117.

② *Études sur les affinités chimiques, Christiania*, 1867; Ostwald's *Klassiker* No 104.

327 $B = A' + B'$ 的亲和性系数成比例的增加,但它也和 A、B 的质量有关系。我们从自己的实验中知道,力是和两物质 A 及 B 的有效质量之积成正比。如果用 p, q 表示 A、B 的有效质量,用 k 表示亲和性系数,则力 = $k \cdot p \cdot q$ 。”

但是,这个力不是唯一的作用力,这样就补全了贝尔托莱和圣·日尔的工作。“命 $A' + B' = A + B$ 的反应中, $A'、B'$ 的有效质量为 p' 及 q' , 亲和性系数为 k' 。引起重新生成 A 与 B 的力是 $k' \cdot p' \cdot q'$, 这个力与第一个力平衡,所以 $kpq = k'p'q'$ 。通过实验测定有效质量 p, q, p', q' , 我们就可以求出系数 k 与 k' 之比。反过来,如果我们能求出这比 k/k' , 我们就能算出四个物质在任何初始条件下进行反应的结果。”

范特荷夫(1877)用反应速度代替意义不明确的“力”。A 与 B 反应生成 A' 与 B' 的速度是 $v = kpq$, A' 与 B' 反应生成 A 与 B 的速度是 $v' = k'p'q'$, 整个反应的真正速度是 $V = v - v' = kpq - k'p'q'$ 。平衡时, $V = 0$, 从而 $p'q'/pq = k/k'$ 。

热 化 学

328 亲和性研究的另一方面表现在企图通过化学反应放出的热量求出化学力的量度。拉瓦锡和拉普拉斯已经清楚地了解化学反应的热现象的重要性,他们奠定了热化学的基础。^①他们证明一反应所放出的热量等于逆反应所吸收的热量。他们还研究过一些物质的比热容和潜热,以及燃烧中放出的热量。1840 年,盖斯发表定律:不管反应过程是一步完成还是分成几步完成,反应所放出的热量是相同的。因此, CO_2 的生成热为 CO 的生成热和把 CO 氧化成 CO_2 的氧化热之和。这些变化中,只有第一个和第三个反应放出的热量可用实验测定,但从盖斯定律,我们可以计算出第二个反应的反应热。^②

随着热的机械理论的出现,盖斯定律被看成是能量守恒定律的推论。从事热化学研究的有安德鲁(Andrews)^③、法佛埃和设尔柏曼

① *Mémoires de l' Académie*, 1780[1783]; *Œuvres de Lavoisier*, tome ii. 287.

② *Hess, Ann. Physik*, 1840, 1, 385; Ostwald's *Klassiker* No. 9.

③ *Scientific Papers*, London, 1889.

(Favre and Silbermann)^①, 特别是巴黎的贝泰罗(见 234 页)和哥本哈根的茹留·汤姆森(Julius Thomsen)^②。他们把化合物生成时放出的热量看成是亲和势或化学力所做的功的量度, 但亥姆霍兹根据卡诺在 1824 年发表的热力学第二定律, 在 1882 年更正确的计算化学力所做的功。这功并不是反应放出的热而是当反应以可逆方向进行时, 所得到的最大功(例如可逆电池的电功)就是体系自由能的降低, 而放出的热量通常是体系总能量减少的量度。^③

1873 年, 豪斯特曼^④开始把热力学第二定律应用在化学上面, 这对研究离解现象很重要。虽然, 已经知道个别的例子即加热引起的化学反应冷却时向反方向进行, 但集中注意这种重要的类型的化学反应的, 还是德维耶的工作。德维耶^⑤利用巧妙的仪器研究水蒸气、二氧化碳、二氧化硫、氯化氢、一氧化碳在高温下的离解。更早一些, 贝巴尔(1862)和丹(Than, 1864)关于硇砂离解的实验,^⑥把原来认为阿伏加德罗原理还有的例外除去了, 因为硇砂的蒸气密度只有与相对分子质量相对应的密度的一半, 证明实际上蒸气是氨和氯化氢的混合物, 占有的体积是未离解物质的体积的两倍($\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$)。1857 年康尼查罗, 1858 年柯普和凯库勒都指出: 所谓例外无非是发生离解的情形。

329

德维耶和德布莱(Debray)(1867—1868)证明固体离解时, 例如 $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{加热}} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$, 离解压力往往只依赖于温度而不依赖于现存物质的量。这事被当成质量作用定律的例外, 但这时的体系不是均相的, 需要特殊的处理, 例外只不过是表面上的。豪斯特曼指出: 这种情形和他研究过的一些其他情形与物态变化极其类似, 并且克拉珀龙(Clapeyron)和克劳修斯(Clausius)推导出的物态变化的热力学方程 $\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(v' - v)}$ 在此处也可以应用, 方程式中, p 是离解压力, Q 是离解

① *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires*, Paris, 1853.

② *Thermochemische Untersuchungen*, 4 vols., Leipzig, 1882—1886; 关于汤姆森, 见 J. Chem. Soc., 1910, 161.

③ Ostwald's *Klassiker* No. 124.

④ Ostwald's *Klassiker* No. 137.

⑤ *Lecons sur la dissociation*, 1866; 此工作 1857 年开始。

⑥ *Pebal. Annalen*, 1862, cxxiii. 199; Than, *ibid.*, 1864, cxxx. 138.

热, T 为绝对温度, v 和 v' 为体系离解前、后的体积。如果生成的气体或蒸气可当成理想气体看待, 且固体的体积比起气体的体积可以忽略不计, 则方程式可化成:

$$\frac{d \log p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

R 是 1 克分子的气体恒量。

1884—1886 年, 范特荷夫把这方程式加以推广, 使之适用于气体或稀溶液的物质之间的化学平衡的所有情形。这时上述方程中的 P 用平衡常数 K 来代替。

对这个方程进行积分是由测量 K 的温度效应求出 Q 的一种方法, 但从反应热 Q 计算 K 的问题还没解决, 因为出现未知的积分常数:

$$\log K = -\frac{Q}{RT} + \text{常数}$$

1906 年, 瓦尔特·能斯特定理, 如另外作一个假设, 就可以计算这个常数值, 于是从反应热求出 K , 进而求出亲和势的问题得到解决。

330

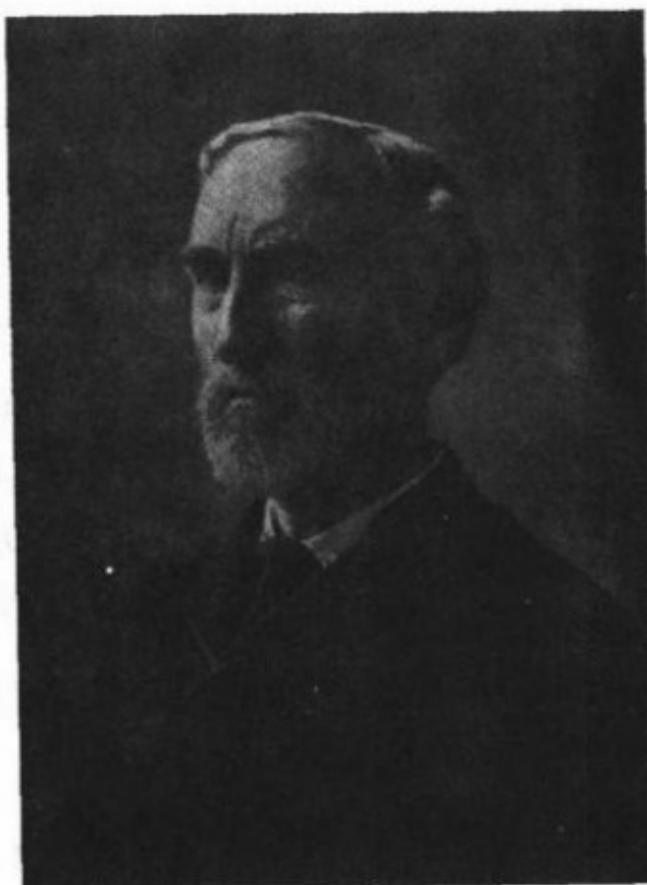


图 110 J.W. 吉布斯(1839—1903)

相 律

对于非均相体系, 1876 年威拉德·吉布斯 (Willard Gibbs) 陈述的相律^① 特别有用。吉布斯关于多相体系平衡的论文, 发表在美国的一个极不知名的杂志上; 克拉克·麦克斯韦 (Clerk Maxwell) 在他的《热学理论》(*Theory of Heat*) 中曾提到它, 但是实际上一直到 1884 年以前, 没有引起别人注意。这年巴顾斯·鲁兹波姆 (Bakhuis

① *Trans. Connecticut Acad.*, 1875—1876, iii. 152, (1876, 1 月)。

Roozeboom)在莱顿的范·柏梅林(Van Bemmelen)的实验中研究二氧化硫的水合物,受到物理学教授范·德·瓦尔斯(Van der Waals)的指引,注意到这篇文章。相律讨论的对象是含有两个或两个以上物体的体系——相,相与相之间有边界隔开(例如液体与气体或液体与固体)。体系可由最少数的某些化学物质——组分构成。因此,在鲁兹波姆研究的实例中,水及二氧化硫是组分。体系达到平衡时,温度、压力和各相的浓度必须满足某些条件。平衡之前必须固定的变数的数目称为体系的自由度。假设, P 是相数, C 是组分数, F 是自由度,则吉布斯证明: $P + F = C + 2$ 。

331

溶 液

拉乌尔(Raoult)和菲菲尔(Pfeffer)的基本研究工作奠定了近代溶液理论的基础。

弗朗索瓦-玛丽·拉乌尔(François-Marie Raoult)1830年生于法国北方省的福尔内。他出身寒微,他蒙准去巴黎求学,但维持不了自己的生活。1853年他在兰斯谋得一个国立中学教员的职务,后来又做了一些其他的工作后才取得学位。1862年他被任命在桑工作,他在极为困难的环境下为取得博士学位而努力,终于在1863年在巴黎取得博士学位。他研究反应热和伽伐尼电池的电动势,发现这两方面不相符合,并不像理论所说的那样:热是亲和势的量度因而两者必然相符(见270—271页)。1867年,他去格勒诺布尔大学任化学系的助手。1870年晋升为教授,他一直在格勒诺布尔直到1901年去世。

1878年,拉乌尔发表关于溶液凝固点第一篇著作。他主要用的是有机物质,进行了多次测量,把结果在1882年列成一张表^①,从表中可以看出100克水中含有1克物质的溶液,其凝固点的下降与此物质的相对分子质量的乘积是一常数。他说:“这似乎证明,在大多数情形下,有机化合物的分子,被溶解作用简单地分开,成为相同的状态,对水的物理性质产生同样的影响。”显然,溶解物质的相对分子质量也可以从溶液的凝固点求出。如 C 是由于 P 克溶质溶在100克溶剂中引

332

^① *Comptes rendus*, 1882, xciv, 1517; 见 Memorial Lecture by van't Hoff. *J. Chem. Soc.*, 1902, 969.

起的凝固点的下降,则 $\frac{CM}{P} = K$,其中 M 是相对分子质量, K 是一常数,当 $P = M$ 时, $K = C$,也即凝固点的克分子下降,对于某一溶剂及所有的溶质, K 都是相同的。

1884 年拉乌尔发现:“和我一直到现在的想法相反,一般的冻凝定律不能用于盐类的水溶液……刚好相反,它可以用在组成盐的基上,就好像这些基在溶液中简单地混合在一起一样。”拉乌尔也研究过溶

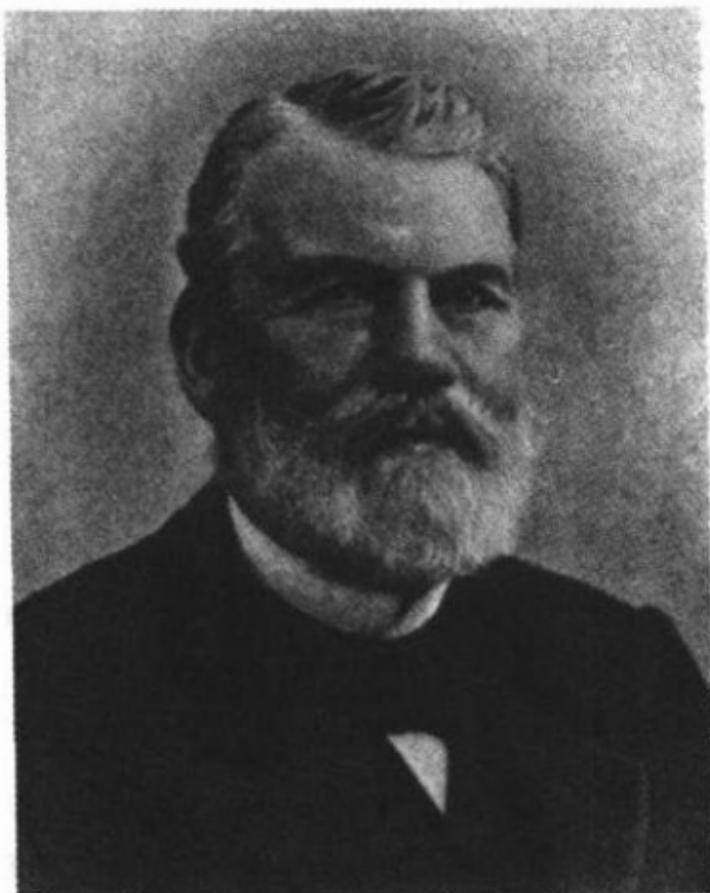


图 111 F.M. 拉乌尔(1830—1901)

液的蒸气压,他在 1886—1887 年证明:“1 克分子固定的、非盐物质,溶解在 100 克分子任何挥发性液体中,液体蒸气压的降低是其蒸气压数值的接近不变的分数,这分数大约是 0.0105。”这又是用溶液求相对分子质量的方法。虽然,1889 年贝克曼指出测量沸点升高(沸点升高的规律完全平行于凝固点下降的规律)更方便一些,但这两种方法现在还是常用的。

威廉·菲菲尔 (Wilhelm Pfeffer) 研究渗透压是另一类型的研究工作。菲菲尔后来是莱

比锡的植物学教授。早在 18 世纪就已知道如用膜(像膀胱膜)把溶液和清水隔开,水就通过隔膜渗入溶液,使溶液稀释,假如不让溶液的体积增大,就需要施加压力。这个压力称为渗透压。1877 年,菲菲尔把亚铁氯化铜沉积在素瓷罐壁上,这样制出的膜只让水通过,不让溶解的糖渗透过去。他利用这种半透膜测量溶液的渗透压。他的结果,除了植物学家外,并没有为大家熟知,范特荷夫受了他的同事植物学教授德·夫利斯 (de Vries) 的指引,注意到这些结果,他马上看出它们的伟大意义。1886 年,他根据菲菲尔的结果证明:溶质在溶液中产生的渗透压等于占有和溶液相同的体积的气体产生的压力;“……我们渐渐看出,溶液和气体之间存在一种基本的相似性(如果不是完全相等的话),特别是物理性质方面,只须用溶液中的所谓渗透压来代替普通气

体的压强来考虑问题……此处我们没有讨论空想的相似性,而是讨论最基本的相似性”。

应用热力学原理,范特荷夫能够推导出渗透压和凝固点下降或蒸气压降低之间的定量关系(见 249 页)。

拉乌尔曾注意到的,关于盐类水溶液的困难仍没解决。盐类水溶液表现出来的渗透压比范特荷夫的理论所得出的为高。与气体的离解对比来看,我们可以想像溶液中的盐也有某种离解,拉乌尔已经在某种程度上假定了这点,1887 年普朗克(Planck)也假定盐离解成基,但是首次给出完全的解释的是阿累尼乌斯的电离理论。电离理论基于这样一个事实:表现反常的高渗透压的溶液是电的导体。

334

电 离

斯万特·阿累尼乌斯(Svante Arrhenius)^①1859 年生于瑞典乌普萨拉附近的威克,曾在乌普萨拉、斯德哥尔摩、里加(同奥斯特瓦尔德一起)等地学习,后在德国工作,还同范特荷夫在阿姆斯特丹一起工作过。1891 年他被委任为斯德哥尔摩的高等技术学校的物理学讲师,1895 年被委任为该校的物理学教授。1903 年他荣获诺贝尔奖金,在谢绝去柏林的邀请之后,他从 1905 年到 1927 年去世时一直是斯德哥尔摩的诺贝尔研究院院长。

1853—1859 年间,希托夫(Hittorf)^②通过许多实验(阿累尼乌斯曾注意到这些实验)证明:电解时,两种离子移动的速度不同,载运的电流也不相等。他把阴离子载运的分数称为迁移数 n 。他说:“电解质的离子不能稳定地化合成完整的分子。”

腓特烈·W.G. 柯耳劳许(Friedrich W.G. Kohlrausch)在 1874 年证明很稀的盐溶液的当量电导[电导率与每一毫升溶液的当量数(当量浓度)之比, $\frac{K}{C} = \Lambda$]等于两项之和,一项只依赖于阳离子,另一项只依赖于阴离子: $\Lambda = \gamma_c + \gamma_a$, γ_c 和 γ_a 称为离子淌度,设 n 为希托夫迁移数, $\gamma_a = n\Lambda$ 。

^① *J. Chem. Soc.*, 1928, 1380; 范特荷夫和阿累尼乌斯的关于溶液的论文的译本是 *Alembic Club Reprint No. 19*.

^② *Ostwald's Klassiker Nos. 21 and 23*.

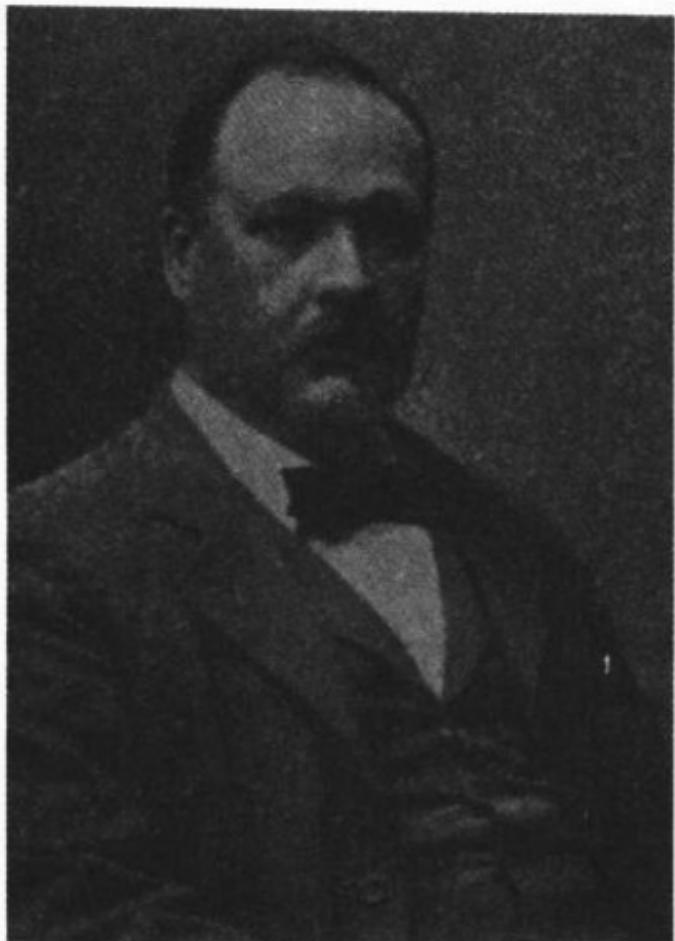


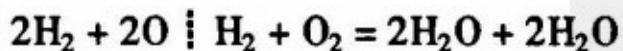
图 112 斯万特·阿累尼乌斯(1859—1927)

把这些同拉乌尔的工作联系起来,似乎暗示出盐在溶液中离解成两种离子——所谓电离。电流的作用仅仅是把带正电和带负电的离子引向正负两极。因为一定体积中粒子的数目因电离而增加,所以反常的高渗透压及有关的凝固点的反常下降就不难得到解释。

阿累尼乌斯能够证明^① 从电导 $\frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$ [Λ_{∞} 为无限稀释的溶液(完全电离)的当量电导]计算出的电离度与根据凝固点测量所得拉乌尔定律的偏差计算出来的非常接近。这是两个独立且彼此无关的方法,从而证明了理

论的正确性。近代的研究对阿累尼乌斯的理论进行一些修正,因为现在认为强酸、强碱、盐类在极稀溶液中实际上是完全电离的,偏差是由于带相反电荷的离子的相互作用,引起离子迁移度减低,从而降低 Λ [德拜(Debye)和尤格尔(Hückel),1923]。

最初,大多数化学家并没有很热情地接受电离理论,他们不能理解,例如钠及氯怎么能含在食盐溶液中。1885年,H.E.阿姆斯特朗提出化学变化的理论,他把所有变化看成具有电解的特性,看成是“可逆电解”的例子。电解在三个物体之间发生,其中至少有一个是电解质,像氢和氧化合时,两种气体作为两极,也必须存在的水充当电解质:



阿姆斯特朗假定:因为纯水几乎是非导电体,必须有一些杂质存在,水才能导电。他是阿累尼乌斯的电离理论的一个主要的反对者。

新的溶液理论一个主要的辩护者是莱比锡的教授威廉·奥斯特瓦

^① 阿累尼乌斯的电导实验和《电解质的化学理论》(用法文)发表在 *Bihang of the transactions of the Swedish Academy*, 1884, vol. 8(1883年6月收到), Ostwald's *Klassiker* No. 160, 但电离理论的完整复述首次发表在 *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1887, vol. i. 631。

尔德^①。在以前, 奥斯特瓦尔德完成过亲和性和质量作用的重要研究, 他非常热情地接受阿累尼乌斯的新观点。他是一位出色的教师, 在他的教科书和讲课中, 传播了电离理论并指出如何应用电离理论去解释化学反应, 其中包括分析化学的那些反应。他有许多外国学生, 特别是美国学生, 在美国, 新的理论很快被接纳下来并传播开来。

瓦尔特·能斯特(Walter Nernst 1864—1941)^②做了阿累尼乌斯理论的重要推广。他开始是奥斯特瓦尔德的助手, 后来是哥丁根和柏林的教授。1889年, 他证明, 伽伐尼电池电动势的产生可用金属电极的“溶液压力”来解释, 溶液压力有把带电离子投入溶液的趋势, 这种趋势为溶质的离子产生的渗透压所平衡。1889年能斯特还引入溶度积这个重要概念, 并用来解释沉淀反应。他著的教科书《理论化学: 从阿伏加德罗规则和热力学观点加以阐述》(*Theoretical Chemistry from the Standpoint of Avogadro's Rule and Thermodynamics*, 1893, 及以后各版)对物理化学作出编排精当的综述。

能斯特(1906, 见272页)假定汤姆森-贝泰罗原理(见271页)即反应热 U 等于最大功或亲和势 A , 对于接近绝对零度的固体之间的反应是正确的。凯尔文爵士(1855)和亥姆霍兹(1882)已经证明 A 及 U 满足方程: $A - U = T \frac{dA}{dT}$ 。对于这种反应, 能斯特热定理或热力学第三定律断言: 绝对零度下, $\frac{dA}{dT}$ 趋于零。这等价于熵变为零这个命题, 普朗克(1911)假定: 在绝对零度下, 一个理想固体的熵是零。由此推出

337



图 113 能斯特(1864—1941)

338

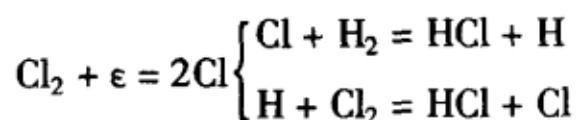
① Donnan. *J. Chem. Soc.*, 1933, 346.

② Memorial lecture by Partington. *J. Chem. Soc.*, 1953, 2853.

当 $T = 0$, 比热容也为零, 这被能斯特的实验所证实。爱因斯坦 (Einstein, 1907) 和德拜 (1913) 根据量子理论推出的方程也导出这个结果, 能斯特 (1914) 假定, 极接近绝对零度时, 气体的比热容也为零。

能斯特 (1906) 证明热定理可用来计算范特荷夫 (气体反应平衡常数) 方程的积分常数 (272 页)。现在进行计算, 须用气体的熵, 这可从固体在绝对零度的熵算起, 也可用光谱的数据算出。

爱因斯坦 (1912) 这样解释光化学反应: 他假定吸收一个辐射能量子 ϵ , 使反应气体一个分子离解。在氢与氯的光化学反应 (本生及罗斯科, 1885f. 研究) 中, 氯化氢的产额远比预期的多得多。能斯特 (1918) 是这么解释的: 他假定氯按照爱因斯坦定律离解, 但氯原子不需要光的参与就可以进行“链式反应”, 一直到原子与器壁碰撞或同混合物其他气体分子碰撞被移去为止:



总结和补充

物理化学的发展

赫尔曼·柯普 (Hermann Kopp 1817—1892), 吉森和海德尔堡的教授, 他或许最以化学史家知名, 但他也是物理化学奠基者之一。他的研究工作包括: 原子及分子体积 (1840 年起)、结晶学 (1841 年起)、沸点 (1844 年起)、比热容 (1848f.)、组成对物理性质的影响 (1855f.)、离解现象 (1858), 均有旨在确立物质的物理性质、化学组成和化学性质之间的关系的特色。³³⁹

奥古斯特·豪斯特曼 (August Horstmann 1842—1928), 海德尔堡副教授, 通过测量离解压力并应用热力学第二定律建立化学热力学 (1868f.), 证明质量作用定律适用于气体平衡 (1877; 水煤气平衡), 测定液体的克分子体积 (1887)。

C. M. 古德堡 (C. M. Guldberg 1836—1902), 克利斯蒂安那的应用数

学和技术科学教授,与瓦格合作发表关于热力学和化学平衡的重要论文(1867f.),P. 瓦格(P. Waage 1833—1900)是克利斯蒂安那的化学教授,他们定量地表述质量作用定律(1864—1867)。

昂利·埃田·圣-克莱尔·德维耶(Henri Étienne Sainte-Claire Deville 1818—1881),生于西印度,后成为巴黎的教授。他发现五氧化二氮(1849),改进生产钠、铝(1855)、镁(1863)的工艺方法;在工艺上利用氢氧吹管熔化白金(1875),研究结晶硼和硅(1856),研究离解现象(1857f.)及人造矿物,发展高温技术。他同巴黎的昂利·于勒·德布莱(Henri Jules Debray 1827—1888)教授合作,后者主要研究无机化学和冶金学。

以赛亚·威拉德·吉布斯(1839—1903),耶鲁大学的数学物理教授,发展热力学在化学上的应用,包括热离解,表面张力和电化学;陈述相律(1873—1878)。他发表许多方程,其中之一是连系吸附和表面张力的方程式。

约翰内·底德律·范·德·瓦尔斯(Johannes Diderik van der Waals 1837—1923),阿姆斯特丹的物理教授,提出有名的非理想气体状态方程(1873),由这个方程可以计算临界常数。1862—1863年,托马斯·安德鲁(Thomas Andrews 1813—1885,贝尔法斯特的教授)发现临界现象,他也研究过热化学和臭氧(1857—1859)。埃克·卡美林·奥涅斯(Heike Kamerlingh Onnes 1853—1927)是莱顿的低温实验室的建立者,研究临界现象和低温,1907年液化氮。

亨得利·威兰·巴胡斯·鲁兹波姆(Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom 1854—1907),第一次实际应用吉布斯的相律(1884f.),研究三相点(1885),把化学平衡分类并且应用图法(1887,1894)研究固溶体,并且加以分类(1891)。

340

弗朗索瓦·玛丽·拉乌尔(1830—1901),格勒诺布尔的教授,研究原电池的电动势与反应热之间的关系(1863),特别是研究溶度的凝固点(1878f.)及蒸气压(1886—1887)。他证明由溶质引起的溶剂的凝固点和蒸气压的下降可用来计算溶质的相对分子质量,从而奠定了范特荷夫宣告的近代溶液理论的基础。

雅柯比·亨利克·范特荷夫(1852—1911),阿姆斯特丹(1878)和柏林(1896)的教授,与勒·贝尔独立发展碳的立体化学的观念(1874)。他研究质量作用和反应速度,发展近代稀溶液理论(1886),其中包括渗

透压、凝固点、沸点和蒸气压的理论,制定出测定转变点的方法(1884年起),并应用相律研究盐从溶液中的结晶化过程。

威廉·奥斯特瓦尔德(1853—1932),里加和莱比锡的教授,改进物理化学方法和仪器(1873),用容量方法和折射率研究一碱在两酸之间的分配(1878),研究盐和酯的水解速率(1883)、酸的电导率(1878—1887)、酸和碱的亲和常数(1885年起)、溶液的黏滞性(1891)、纯水的电离(1893)和催化作用。他接纳阿累尼乌斯的电离理论并为之辩护,他提出他的稀释定律(1888),通过他的教科书和他的授课传播物理化学的新见解,特别是范特荷夫和阿累尼乌斯的溶液理论。

约翰·威廉·希托夫(Johann Wilhelm Hittorf 1824—1914),明斯特尔的物理学和化学教授,研究盐溶液电解时的迁移现象(1853—1859)以及阴极射线(1869)。他发现“金属状”的磷(1865)。

斯万特·阿累尼乌斯(1859—1927),生于乌普萨拉附近的威克,后来是斯德哥尔摩的诺贝尔研究院院长,因为他的电离理论(1887)而享盛名。他还研究溶液的黏度、温度对反应速度的影响(1889),免疫性(1902f.),并且思考过宇宙的结构问题。

瓦尔特·能斯特(1864—1911),哥丁根及柏林的教授,提出伽伐尼电池理论[电解(溶液)压(力),1889],研究溶度积关系(1888—1889)、溶液中的扩散,包括液体接触电势(1888—1889),提出所谓热定理(“热力学第三定律”)(1906),从量子理论的观点研究低温下固体的比热容(1911f.),提出光化学的“原子链式反应”理论(1918)。

弗利兹·哈柏(Fritz Haber 1868—1934),卡尔斯鲁厄的教授,以其合成氨的研究著名(1905,1915)。但是,最初的高压实验是能斯特(1906)做的,接着哈柏和勒·罗西诺尔(Le Rossignol)也做高压实验(1908)。这方法被巴迪苯胺及碱工厂(Badische Anilin und Soda Fabrik)的卡尔·波什(Karl Bosch)发展成为工艺方法。哈柏还研究:火焰中的化学平衡(1895f.),硝基苯的电解还原(1898f.),自氧化作用(1900),在电弧中合成氧化氮(1908f.)和许多电化学问题。

乔治·布莱迪什(Georg Bredig 生于 1868),在莱比锡做助手,在卡尔斯鲁厄做教授,测量弱碱的离解(1894),引起人们注意一类重要的两性电解质(1898),研究催化作用,特别是胶态铂的催化作用(1901)和催化剂的“中毒现象”。

理查德·阿贝格(Richard Abegg 1869—1910),研究溶液凝固点

(1894—1898)、冰的介电常数(1898)、碱金属的多碘化物(1906),并且[同诺施塔德(Neustadt)一起]研究非水溶液的电极电势。他同波德兰德(Bodländer)一起提出化合价学说(1899)。他把无极化合物和有极化合物加以区别(1906)。

昂利·拉·夏特里埃(Henry Le Chatelier 1850—1936),巴黎的教授,研究高温下气体的比热容(1883)、碳酸钙的离解(1886f.)、爆炸反应中的质量作用(1888)、合金的导电性(1895)、凝固点曲线(1896)和硅酸盐的化学。1888年他提出重要的“反应定律”,这定律支配压力和温度对平衡的影响。

詹姆斯·瓦克爵士(Sir James Walker 1863—1935),丹迪和爱丁堡的教授,研究水解现象(1889f.)、酸的强度(1889f.)、有机二元酸的电合成法(1891)和两性电解质(1904—1906)。

詹姆斯·杜瓦爵士(Sir James Dewar 1842—1923),凯库勒的学生(1867),在爱丁堡做助手,后成为剑桥的教授(1875)和皇家研究院教授(1877),定出吡啶的结构式(1871),发明真空套容器,把氢液化(1895—1898),对物质在低温下的性质进行广泛的研究(氦是在1908年首次被卡美林·奥涅斯首先液化成功。),杜瓦利用在液态空气中冷却的木炭的吸附作用产生高度真空(1905),他还研究肥皂膜。

第十五章

周期律

相对原子质量

20世纪普通化学的发展源于周期律。它最先揭露出了化学元素之间的亲属关系。这方面的第一个建议是普劳特假说(见177页),在当时已经没有人相信了,因为特尔涅、本尼、杜马和斯塔(Stas)、马利纳克

(Marignac),特别是斯塔在1860年以后所作的相对原子质量的精确测定都表明相对原子质量实际上并非整数,其中有一些和整数的偏差相当大,像Cl=35.46。所以,洛塔尔·迈耶尔在1890年说:“因为普劳特假说挺简单,很诱人,所以,除了那些作相对原子质量的精确测定的人以外,一度为化学家欣然接受。”斯塔从自己的研究中得出结论:普劳特假说“只不过是一个假象,是一个肯定与实验矛盾的纯粹假想”,虽然他最初“几乎完全相信普劳特假说是精确的”。^①



图 114 J.S. 斯塔(1813—1891)

^① 见 the Memorial Lecture on Stas, by Mallet. *J. Chem. Soc.*, 1893, 1; Stas, *Oeuvres complètes*, 3 vols., Brussels, 1894.

斯塔进行研究,目的在于用可以制备成最纯的状态的化合物,通过分析和合成,确定元素的化合比。虽然他名义上取氧的相对原子质量 = 16.000 为标准,但是,他所测定的数值大多数是基于银的相对原子质量,而银的相对原子质量还不能和氧的相对原子质量直接联系起来。美国化学家狄奥多尔·威廉·理查兹(Theodore William Richards 1868—1928)^①重新检定斯塔所测的值,发现有不大的但不可忽视的误差,居伊(Guye)和其他人应用物理化学方法,用气体的极限密度(即外推到压力为零的对比密度,此时阿伏加德罗假说严格地成立)也证明,斯塔的某些数值不像以前设想的那样精确。和普劳特假说的偏差仍然存在。



343

图 115 T.W.理查兹(1868—1928)

周期律

1817 年和 1829 年,耶拿的教授[哥德(Goethe)的化学老师]约翰·温尔伏刚·多伯临讷(Johann Wolfgang Döbereiner 1780—1849)^②注意到在某些三元素组中,例如 Ca、Sr、Ba,当中的元素的相对原子质量近似等于第一个和第三个元素的相对原子质量的平均值。这就是所谓多伯临讷的三素组。许多化学家,特别是杜马,^③曾多次企图导出相对原子质量之间的规律性,但都没有成功。1865 年,奥德林把元素排成一个表^④,

344

① Memorial Lecture. *J. Chem. Soc.*, 1930, 1937.

② *Ann. Physik*, 1817, lvi, 331(Ca, Sr, Ba); 1829, xv, 301(其他三素组); Ostwald's *Klassiker* No. 66.

③ *Ann. Chim.* 1859, lv, 129.

④ Watts. *Dictionary of Chemistry*, 1865, vol. iii, 975

把 1864 年^①发表的表加以改正, 可以看出它和门捷列夫 (Mendelejeff) 的 1869 年的表 (286 页) 非常相近。

奥德林的元素表 (1865)

			Mo 96 - Pd 106.5	W 184 - Au 196.5 Pt 197
L 7	Na 23	-	Ag 108	-
G 9	Mg 24	Zn 65	Cd 112	Hg 200
B 11	Al 27	-	-	Tl 203
C 12	Si 28	-	Sn 118	Pb 207
N 14	P 31	As 75	Sb 122	Bi 210
O 16	S 32	Se 79.5	Te 129	-
F 19	Cl 35.5	Br 80	I 127	-
	K 39	Rb 85	Cs 133	
	Ca 40	Sr 87.5	Ba 137	
	Ti 48	Zr 89.5	-	
	Cr 52.5	-	V 138	Th 231
	Mn 55			

纽兰兹的原子序数表 (1865)

345	H 1	F 8	Cl 15	Co&Ni 22	Br 29	Pd 36	I 42	Pt&Ir 50
	Li 2	Na 9	K 16	Cu	23 Rb 30	Ag 37	Cs 44	Tl 53
	G 3	Mg 10	Ca 17	Zn	25 Sr 31	Cd 38	Ba&V 45	Pb 54
	Bo 4	Al 11	Cr 19	Y	24 Ce&La 33	U 40	Ta 46	Th 56
	C 5	Si 12	Ti 18	In	26 Zr 32	Sn 39	W 47	Hg 52
	N 6	P 13	Mn 20	As	27 Di&Mo 34	Sb 41	Nb 48	Bi 55
	O 7	S 14	Fe 21	Se	28 Ro&Ru 35	Te 43	Au 49	Os 51

伦敦的工业化学家纽兰兹^②把元素按相对原子质量的顺序排成一个表, 发现“从一指定的元素起, 第八个元素是第一个元素的某种重复, 就像音乐中的八度音程的第八个音符一样”, 他把这个叫八音律 (八行周期律), 当他在伦敦化学会的会议上宣读论文并展示他的表

① *Quarterly Journal of Science*, 1864, i. 642.

② *Chem. News*, 1863, vii. 70; 1864, x. 59, 94, 240; 1865, xii. 83, 94; 1866, xiii. 113, 130; *On the Discovery of the Periodic Law*, 1884.

时,卡莱·福斯特(Carey Foster)问他有没有试过按元素名称的起首字母的顺序来给元素分类。1887年纽兰兹获得皇家学会的戴维奖。

最先明显地把元素按照原子序数(即从H为1开始,按照相对原子质量的顺序,元素的顺序号数)来排列的是纽兰兹。他还强调,只有当应用康尼查罗提出的新相对原子质量(见214页)时,才可以看出一些规律性。

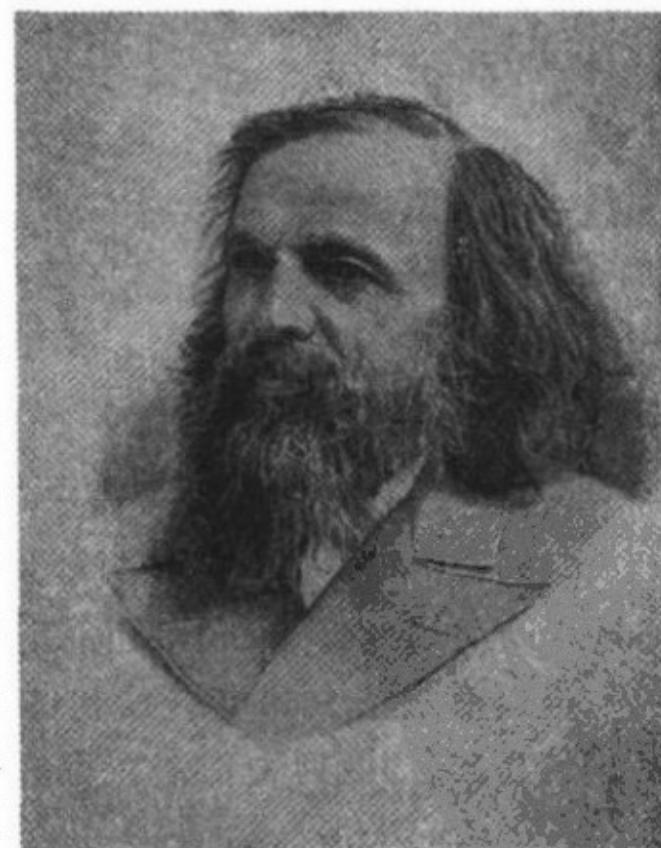
周期律几乎同时并且完全独立地为德国的朱利亚·洛塔尔·迈耶尔(Julius Lothar Meyer 1830—1895)^①和俄国的德米特里·伊万诺维奇·门捷列夫(Dmitri Ivanovich Mendelejeff)提出来的。门捷列夫在1834年出生于西伯利亚的托包尔斯克,他是一个教员的第14个孩子。不久,他父亲双目失明,他母亲照应着家,还管理一个玻璃工厂。1848年,她陪着儿子途经几千英里去莫斯科,想送他进大学,但因为他是西伯利亚人,学校不让他进。于是,母子两人用最后的钱财又出发去圣彼得堡。1850年,门捷列夫蒙准入师范学院学习,他母亲也在同年死去了。

1887年,门捷列夫把论溶液



346

图 116 J. 洛塔尔·迈耶尔(1830—1895)



347

图 117 D.I. 门捷列夫(1834—1907)

^① Memorial Lecture by Bedson. *J. Chem. Soc.*, 1896, **lxix**, 1403.

的著作题献给他的母亲时说：“她通过示范进行教育，用爱来纠正错误，她为了使儿子能献身于科学，远离西伯利亚陪伴着他，花掉了最后的钱财，耗尽了最后的精力”。至 1859 年，他已在海德尔堡住了两年，考虑出自己的想法。就任其他的职位以后，1867 年他成为圣彼得堡大学教授，一直到 1890 年他辞职（因和当局争论有关他的十分自由的观点）为止。他死于 1907 年。^①

348

门捷列夫的第一个周期表(1869 年 3 月)

				Ti	50	Zr	90	?	100
				V	51	Nb	94	Ta	182
				Cr	52	Mo	96	W	186
				Mn	55	Rh	104.4	Pt	197.4
				Fe	56	Ru	104.4	Ir	198
				Ni = Co	59	Pd	106.6	Os	199
H	1			Cu	63.4	Ag	108	Hg	200
		Be	9.4	Mg	24	Zn	65.2	Cd	112
		B	11	Al	27	?	68	U	116
		C	12	Si	28	?	70	Sn	118
		N	14	P	31	As	75	Sb	122
		O	16	S	32	Se	79.4	Te	128?
		F	19	Cl	35.5	Br	80	I	127
Li	7	Na	23	K	39	Rb	85.4	Cs	133
				Ca	40	Sr	87.6	Ba	137
				?	45	Ce	92		
				Er?	56	La	94		
				Yt?	60	Di	95		
				In	75.6?	Th	118?		

门捷列夫的周期律是 1869 年 4 月用俄文发表的（在 3 月呈送）^②；洛塔尔·迈耶尔的论文所注日期是 1869 年 12 月，在 1870 年用德文出版^③，但迈耶尔在 1868 年曾绘制过一张极不完全的周期表，他没有发表。^④1871 年，门捷列夫用德文写的一篇长文引起别人注意到他的见

① Tilden. *J. Chem. Soc.*, 1909, 2077; *ibid*, *Great Chemists*, 1921, 241; *Nature*, 1934, cxiii. 161.

② *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1869, i. 60; *J. prakt. Chem.*, 1869, evi. 251; *Jahresber.*, 1869, 9; *Ber.*, 1871, iv. 348.

③ *Ann.*, 1870, Suppl. vii. 354.

④ Seubert. *Z. anorg. Chem.*, 1895, xi. 334; Ostwald's *Klassiker*, No. 68.

洛塔尔·迈耶尔的周期表(1869年12月)

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
B	11	Al	27.3	—	—	?	In	202.7
C	11.97	Si	28	—	—	Sn	117.8	Pb 206.4
N	14.01	P	30.9	Ti	48	Zr	89.7	—
O	15.96	S	31.98	V	51.2	Nb	93.7	Bi 207.5
F	19.1	Cl	35.38	Cr	52.4	Se	78	Ta 182.2
Li	7.01	Na	22.99	K	39.04	Br	79.75	Te 128?
?Be	9.3	Mg	23.9	Ca	39.9	Mn	54.8	Mo 95.6
						Co&Ni	58.6	Ru 103.5
						Fe	55.9	Rh 104.1
							—	Pd 106.2
								I 126.5
								W 182.2
								Os 198.6?
								Ir 196.7
								Pt 196.7
								Au 196.7
								Hg 199.8

解。当门捷列夫预言的尚未发现的元素为 1875 年镓的发现和 1879 年钪的发现所证实时, 化学家开始对周期律产生强烈的兴趣。大约在 349 1895 年, 周期律在教科书中开始引用。门捷列夫自己写的教科书《化学原理》(Principles of Chemistry, 写作时他导出周期律) 在 1869 年用俄文出版, 这本书已经译成英文。

PERIOD.	NUMBER.	GROUP.										Period.
		I. a	II. a	III. a	IV. a	V. a	VI. a	VII. a	VIII. a	0		
1	1	H 1										He 2
2	2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9				Ne 10
3	3	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17				Ar 18
4	4	K 19	Ca 20	Sc 21	Tl 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Kr 36
5	5	Cu 29	Zn 30	Ga 32	Ge 33	As 33	Se 34	Br 35	Ru 44	Rb 45	Pd 46	Xe 34
6	6	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Os 76	Ir 77	Pt 78	Ra 86
7	7	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53				
8	8	Ca 55	Be 56	Rare Earths 57~71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75				
9	9	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85				
10	10	Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92					

门捷列夫把他的发现表述成“周期律”: 元素的性质随相对原子质量周期性变化。

1870 年, 洛塔尔·迈耶尔发表他的著名的原子体积曲线, 其中清楚地表明, 一种定量性质作为相对原子质量的函数的周期相关性; 当相对原子质量渐次增加时, 一定周期上的元素的性质交替地升高或降低。门捷列夫把这点作为一般结果来强调。

现代的周期表, 元素按原子序数排列, 从氢 1 到铀 92 (见上表)。不妨把这张表同门捷列夫的和洛塔尔·迈耶尔的周期表对照一下, 可以看出, 其排列方式实际上和洛塔尔·迈耶尔的后来的表一样, 只不过拉姆塞加上新的 0 族或者 VIIb 族。

周期律把以前不可想像的元素间的相似性搞清楚了, 并激起了无机化学的研究。19 世纪后半世纪由于大多数人专门研究有机化学而使无机化学的研究颇被忽视。但是曼彻斯特的莫斯科、布拉格的勃龙

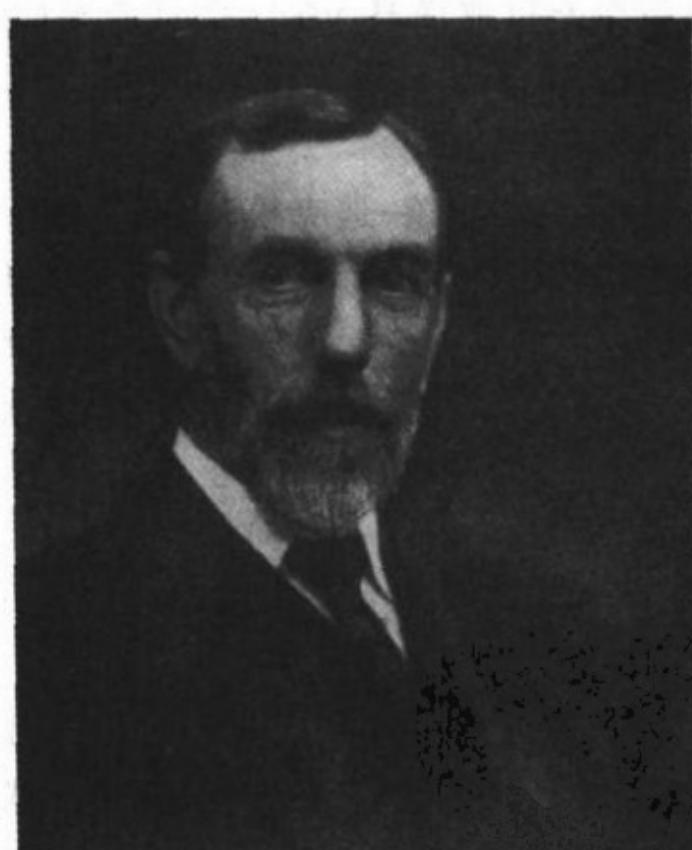
那(Brauner)和巴黎的莫瓦桑^①都完成过无机化学的著名的研究工作。莫瓦桑成功地离析出氟,这是早自戴维的努力起就使化学家费尽心机的一个问题。他还用电炉做了许多高温下的研究,像人造金刚石和金属碳化物的合成等。1862年孚勒把锌钙合金与碳一起加热已经制得碳化钙,并证明它与水作用放出乙炔。莫瓦桑在他的著作《电炉》(Le four électrique, Paris, 1897)中描述了碳化物的研究。他还出版过多卷的《无机化学概论》(Traité de Chimie minérale)。

克鲁克斯(Crookes)^②研究铊及稀土金属以及拉姆赛的研究工作(从和累利合作在1894年发现氩开始)也推进了无机化学的研究。虽然不少化学家都分析过大气,以前从来没有想到它还含有1%以上的惰性元素,起初,有些化学家还倾向于把氩看成氮的聚合物,可能是 N_3 。拉姆赛和屈拉弗斯(Travers)发现这族元素的其他惰性气体后,这种想法就更加变得靠不住,很快大家就公认



351

图 118 H. 莫瓦桑(1852—1907)



352

图 119 W. 拉姆赛爵士(1852—1916)

① Ramsay. *J. Chem. Soc.*, 1912, cl. 477; Lebeau, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, iii.

② *Life*, by Fournier d'Albe, 1923.

③ Tilden. *Sir William Ramsay*, 1918; Partington. *Natrue*, 1952, clxx. 554.

空气中存在一些新元素。^①

总结和补充

无机化学的发展

亨利·恩费尔德·罗斯科爵士(Sir Henry Enfield Roscoe 1833—1915),出身于利物浦的家族,1833年生于伦敦。师从格雷姆及威廉姆逊学习,1853年到1857年师从本生在海德尔堡学习,在这儿完成光对氢和氯化合的作用研究,从而奠定光化学的基础。从1857年到1885年,他是曼彻斯特的教授,在此同绍莱美尔合作。1865年,罗斯科证明钒是同氮而不是同硫相似的元素,其最高氧化物是 V_2O_5 ,而非像柏尔采留斯设想那样是 VO_3 。这对后来门捷列夫阐明周期律甚为重要。1863年起,罗斯科对光谱分析作出贡献,1909年他成为枢密顾问官,1915年逝世。

哈罗德·贝莱·迪克松(Harold Baily Dixon 1852—1930),生于伦敦,继罗斯科在曼彻斯特任职。进行过关于火焰、燃烧和气体的爆炸的重要研究。他是一位善于启发学生思想的教师。迪克松发现(1880),干燥的一氧化碳和氧的混合物用电火花点燃并不爆炸。他的关于水对化学变化的影响这项研究工作由赫伯特·布列里通·贝克尔(Herbert Brereton Baker 1862—1935)继续做下去。贝克尔是杜尔威奇学校校长,后来是南—肯辛顿的帝国学院的教授,他还研究过三氧化二氮(1907)及碲的相对原子质量(1907)。

让·塞尔维·斯塔(Jean Servais Stas 1813—1891),布鲁塞尔的教授,最初同杜马合作研究有机化学(根皮甙、酸、醛、酯),后来测定碳、氢、氧的相对原子质量(1840)。他发展起来测定相对原子质量的非常准确的方法(1860—1865f.),经过许多年,斯塔的数值一直是最好的。斯

353

^① 见 Ramsay. *Gases of the Atmosphere*, 4th ed., 1915; John William Strutt, *Third Baron Rayleigh*, by R. J. Strutt, Fourth Baron Rayleigh, London, 1924, 186—225; W. M. Travers. *The Discovery of the Rare Gases*, 4to, London, 1928.

塔的独立性很强,得罪了比利时的政界和宗教界人士,他的工作薪水微薄,他没有结婚,生活一直很贫苦。

让·查理·加里撒尔·德·马利纳克 (Jean Charles Galissard de Marignac 1817—1894),日内瓦的教授,研究稀土金属(1840 年起),发现钇(1878)、钆(1880),研究铌盐、锡盐、钨盐的同晶型现象,以及氟锡酸盐、氟硅酸盐(1858f.)及氟锆酸盐的同晶型现象(1860),从而校正了相对原子质量。他发现硅钨酸(1862),研究溶液热化学(1870f.),测定相对原子质量。1865 年,他提出普劳特假说的偏差可能是由于元素是质量不同的原子(现在称为同位素)的混合物。

威廉·克鲁克斯爵士 (Sir William Crookes 1832—1919),生于伦敦,一度为荷夫曼助手,后来经营私人企业。他发现铊(1861);研究阴极射线并提出理论;认为阴极射线是由与物质的单元 (protyle) 或元素的基本物质一样的颗粒组成(1886)的。他研究稀土金属(包括它们的光谱),引导人们注意氮化合物必将是提供肥料的源泉(1892)。克鲁克斯完成许多有技术兴趣的研究工作,他是一位分析学家。1910 年他获得功绩勋章 (Order of Merit),1913—1916 年任皇家学会主席。

托马斯·爱德华·梭普爵士 (Sir Thomas Edward Thorpe 1845—1925),格拉斯哥的安德逊学院教授(1870)、利兹(1874)和南 - 肯兴顿(1885)的教授,发现五氟化磷(1877)、磷酰氟[同汉姆保 (Hamby) 合作,1889]和硫代磷酰氟[同罗杰尔 (Rodger) 合作,1888];测定氢氟酸的蒸气密度(同汉姆保合作,1889);制得 P_2O_4 (1886) 和 P_4O_6 (1890—1891)[同图通 (Tutton) 合作],研究临界温度[同吕柯尔 (Rücker) 合作,1884]和液体的黏滞性(同罗杰尔合作,1894),并负责准确测定某些相对原子质量。他编辑《应用化学辞典》(Dictionary of Applied Chemistry),著有化学史方面的书。

爱德华·迪魏斯 (Edward Divers 1837—1912) 曾在日本当教授,研究碳酸铵及氨基甲酸铵(1870),发现连二次亚硝酸盐(1871),研究磺酰烃胺[同芳贺 (Haga) 合作,1900]。

德米特里·伊凡诺维奇·门捷列夫 (1834—1907),俄国圣彼得堡的教授,广泛地研究液体热膨胀现象(1861),从而想到临界温度这个概念,托马斯·安德鲁对它独立进行更完全的研究。他对化学最著名的贡献是周期律(1869),这曾被 J. A. R. 纽兰兹所预示,朱利亚·洛塔尔·迈耶尔(卡尔斯鲁厄和提宾根的教授)独立地、但欠完全地提出过。后

来,门捷列夫研究溶液性质(他用“化学理论”加以解释)及气体的临界值和压缩系数。

保古斯拉夫·勃龙那(Bohuslav Brauner 1855—1935),布拉格的教授,莫斯科的学生,完成碲(1889)及稀土元素的化学的重要研究,他对周期律格外感兴趣。

威廉·拉姆赛爵士(1852—1916),伦敦大学院教授,开始研究有机化学,合成吡啶(1877),后来[同都柏林的教授悉尼·杨(Sidney Young)一起](从1885年起)测定各种温度及压力下的蒸气密度,应用艾特维什(Eötvös)表面张力法测定液体的相对分子质量(1893),(与累利勋爵和屈拉弗斯教授合作)发现惰性气体(1894—1908),研究放射性,发现镭射气及镭射气自发蜕变为氦(与腓特烈·索狄合作,1904)。拉姆赛提出最早的化合价的电子理论(1908—1909)。

昂利·莫瓦桑(1852—1907),巴黎的教授,研究金属氧化物(1879—1883)、氟的化合物(1883),离析出氟(1886),发明电炉(1892),用来制备金属碳化物及碳化硅(1893—1894),人造金刚石(1893),研究金属氮化物(1895f.),难熔金属氧化物的还原和[与S. 斯密尔(Smiles)教授合作]研究硅的氢化物(1902)。

腓特烈·拉施希(Friedrich Raschig 1863—1928),工业化学家,提出硫酸铅室中的反应理论(1887f.),研究碘酰羟胺(1887),制定出工业上生产羟胺的方法(1887),研究碘化氮(1885f.)及硫逐酸。他发现氯胺(1907)及从氨制造肼的简单方法(1908),制定出从肼到叠氮酸的工艺转变过程,其铅盐(叠氮酸铅)在第一次世界大战(1914—1918)中,德国用来做发爆剂,现在一般都改用雷酸汞。拉施希是酚的工业生产的权威。他的研究[《硫和氮的研究》(Schwefel und Stickstoffstudien)]以极大的独创性著称。

阿福瑞德·维尔纳(1866—1919),苏黎世的教授,提出氮的立体化学理论(同韩齐一起,1890)及络合物理论[1893f.《无机化学领域的新观点》(Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie);1905],引进配位数这重要概念,制得不是由碳原子引起的旋光性物质(1911f.)。维尔纳的见解可以说构成了近代无机化学发展的基础,因为它打破基于碳化合物研究所得的不适用的结构理论,并为化合价的电子理论开辟道路。

狄奥多尔·威廉·理查兹(1868—1928),哈佛的教授,1883年开始

研究相对原子质量。后来他大大地改进重量法测定相对原子质量的技术,引用石英(制的)仪器、装瓶装置(1895)、(散射)温度计等。1903年左右,根据物理化学的测量显然可以看出斯塔测定的值不像以前设想的那样准确,因为斯塔的基本元素是银(不是氧),从1904年起理查兹和他的学生修正斯塔测定的一些数值,把银的相对原子质量从107.93降到107.88。理查兹还研究过铅的同位素、热化学(中和热及其他,1905f.)、电化学(1897f.)和元素的原子体积和压缩系数(1901—1904)。

356

阿福瑞德·斯托克(Alfred Stock 1876—1946),柏林的教授,研究锑化三氢的分解(1904)、磷的硫化物(1906f.),尤其是硼和硅的氢化物(1912f.)。

奥托·卢夫(Otto Ruff 1871—1939),研究硫化氮(1903f.),特别是许多金属和非金属的硫化物,制备人造金刚石(1917)。



第十六章 原子结构

357

放射性

近代的原子结构理论是建立在电子的发现和放射性的各种事实的基础上的。1859年,普吕柯尔(Plücker)发现低压下气体放电所产生的阴极射线,接着希托夫(1869)、克鲁克斯(1876等)、J.J.汤姆逊都对它进行研究。1897年,J.J.汤姆逊证明阴极射线是带负电的粒子,质量比氢原子小很多(现在公认结果是:电子质量约为氢原子质量的 $\frac{1}{1850}$)。他假设这种粒子是所有原子的组成部分,并把它称为“微粒”(corpuscles)。现在采用的“电子”这个名称是约翰斯通·斯托尼(Johnston Stoney)提出来的(他在1874年曾计算出电荷的近似值)。

1896年,贝克勒尔(Becquerel)发现铀的放射性。1898年,彼埃尔·居里(Pierre Curie)、居里夫人(Mme. Curie)和贝孟(Bémont)从沥青铀矿中制出两个放射性很强的元素——钋和镭,施密特(Schmidt)和居里夫人在1898年独立地发现钋的放射性。^①1899年居里夫人提出假设:放射性的原子是不稳定的,蜕变时放出能量,这个假设在1903年为卢瑟福(Rutherford)和索狄(Soddy)所推广。1899年到1900年,基塞尔(Giesel)、贝克勒尔、居里夫妇和卢瑟福确认出放射性物质的 α 射线、 β 射线和 γ 射线。1901年,道恩(Dorn)发现镭射气;1904年,拉姆赛和索狄证明它自发地变成氦。列瑞纳(Regener)和卢瑟福后来证明 α 射线

^① Mme. Curie, *Thesis*, Paris, 1903, *Chem. News*, 1903, lxxxviii (15parts); Eve Curie, *Mme. Curie*, 1938; Partington. *Science Progress*, 1938, 141.

由带正电的氮原子组成。

同位素

镭原子和钍原子进行一系列变化,每一变化都有自己特有的确定的蜕变速率,一些中间阶段只有极短的寿命。镭是铀蜕变后的一个产物,镭和钍的最后产物都是铅。从放出的 α 粒子(每个质量数为 4)数可以看出,这两种铅的相对原子质量应该不一样:铀铅 = 206, 钍铅 = 208, 普通的铅 = 207。1913 年,索狄和 T.W. 理查兹独立地证实这结论,索狄把铅的这几种变体称为铅的同位素。

1911 年,索狄指出:经过 α 射线变化后,产物在周期表中的族比母物的族低两位。1913 年,A.S. 罗素(Russell)和 K. 法扬斯(Fajans)把这点加以推广来概括 β 射线变化的情形:经过 β 射线变化后,产物在周期表的族比母物高一位。^①这个所谓的位移定律支配着放射性元素及其蜕变产物在周期表中的位置。由于一个元素的所有同位素均有相同的原子序数,所以它们在周期表中占据相同的位置。

1913 年,J.J. 汤姆逊发现通常元素也有同位素,他用气体放电产生的阳极射线通过电磁场分选的方法发现,氖是质量数为 20 及 22 两类原子的混合物(现在表为 ^{20}Ne 及 ^{22}Ne)。阿斯通(Aston)改进了这种方

358

359



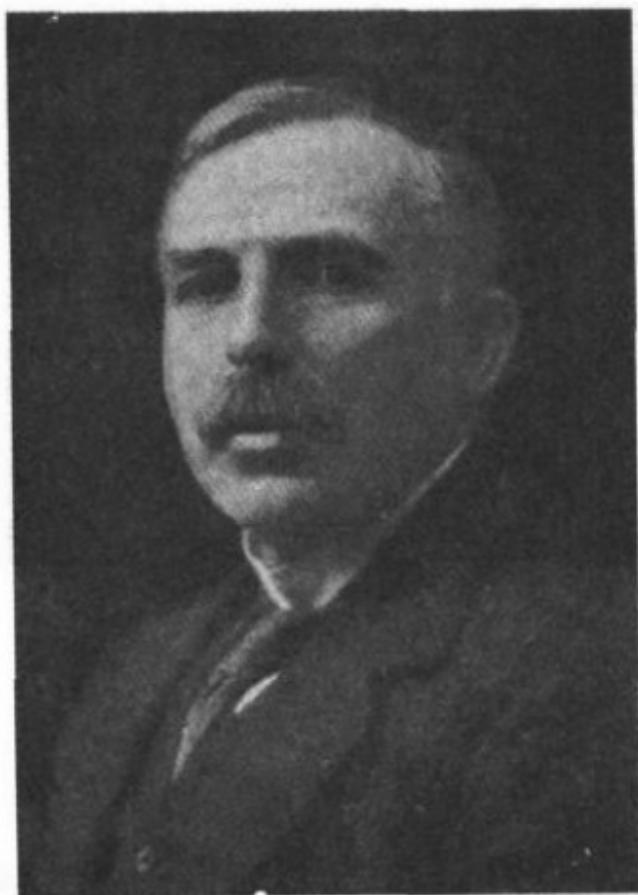
图 120 玛丽亚·斯科罗多夫斯卡-居里(1867—1934,生于华沙)

^① Soddy, *Chemistry of the Radio-Elements*, 1911, 29; Russell, *Chemical News*, 1913, cvii. 49 (1 月 31 日); Fajans, *Ber.*, 1913, xlvi. 422 (1 月 17 日收到); *Physikal. Z.*, 1913, xiv. 131 (2 月 15 日), 136, 257.

360 法,证明大多数元素都是同位素的混合物,例如氯为 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 的混合物,氯的相对原子质量35.46只不过是平均值,并没有这种质量的原子存在。后来用光谱方法陆续检出氧、氮、碳等的同位素,而最引人注目的是,1932年哥伦比亚大学的H.C.尤利(Urey)发现了质量数为2的氢的重同位素——氘。

原子结构

1911年,卢瑟福发现, α 粒子通过物质有时遭到极大的偏折,如果假定每个原子都由一个很小的带正电的核和围绕核的外层电子组成,



电子与核之间的距离比核大得多,这种情况就可以得到解释。 α 粒子由氦的原子核组成,它可以正常地通过其他原子的外层部分,但是当它接近小的带正电的核时,就会发生偏折。氢原子的核称为质子,带有同电子电量相等符号相反的电荷,质量近似等于氢原子的质量。现在假定,其他原子的核均由质子和中子组成,中子是一个质量和质子差不多、但不带电的粒子。原子质量近似等于质子质量和中子质量的总和;核的电荷数等于质子数目。

图 121 卢瑟福勋爵(1871—1937)

原子序数(见284页)和核电荷之间的关系到1913—1914年为莫

斯雷(Moseley)^①搞清楚,他在曼彻斯特和牛津作研究工作。他发现:每种元素被阴极射线轰击时,能发射出具有特征频率 ν 的X射线, ν 为原子序数 N 所决定,他假定 N 等于核的正电荷。当由周期表的一个元素过渡到下一个元素时, N 变化一个单位。当时发现原子序数的系

① *Phil. Mag.*, 1913, xxvi. 102; 1914, xxvii. 703.

列中有一些空位,后来通过发现“失去的”元素,像 1923 年考思塔 (Costar) 和封·海威赛 (von Hevesy) 发现铪,1925 年诺达克 (Noddack) 及其同事发现铼,逐步补全。用莫斯雷的方法,我们可以全面地检查元素,并可看出,除了少数例外,周期表是完全的。

1913 年,哥本哈根大学教授尼尔斯·玻尔 (Niels Bohr)^①大大地推进了原子结构理论,他指出如果把普朗克的量子论(光或辐射由能量量子 $\epsilon = h\nu$ 组成,其中 ν = 频率, h 为普适恒量)应用到

卢瑟福原子模型上面,就可以解释元素的光谱及其在周期表中的位置。1916 年加利福尼亚州柏克莱的 G.N. 刘易斯 (Lewis) 教授^②提出一个简单的原子模型,他假设惰性气体的原子最外层电子有八个,其他原子也按上述方式趋于达到最外层八个电子:(i) 获得或丧失外层电子形成负离子或正离子[如柯塞尔 (Kossel)^③在 1916 年提出的]或(ii) 与其他原子公用电子对,形成通常的价键。1919 年厄尔文·朗缪尔 (Irving Langmuir) 把这理论推广到重原子上面。^④



图 122 亨利·格温·杰夫莱·莫斯雷,生于 1887 年,1915 年在加利波利战斗中阵亡

361

362

周期表理论

在玻尔的原子理论中,电子被看成是环绕原子中心带正电的核,

① *Phil. Mag.*, 1913, xxvi. 476, 857.

② *J. Amer. Chem. Soc.*, 1916, xxxviii. 762.

③ *Ann. Physik*, 1916, xl. 229.

④ *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, xli. 868; 1920, xl. 274.

363

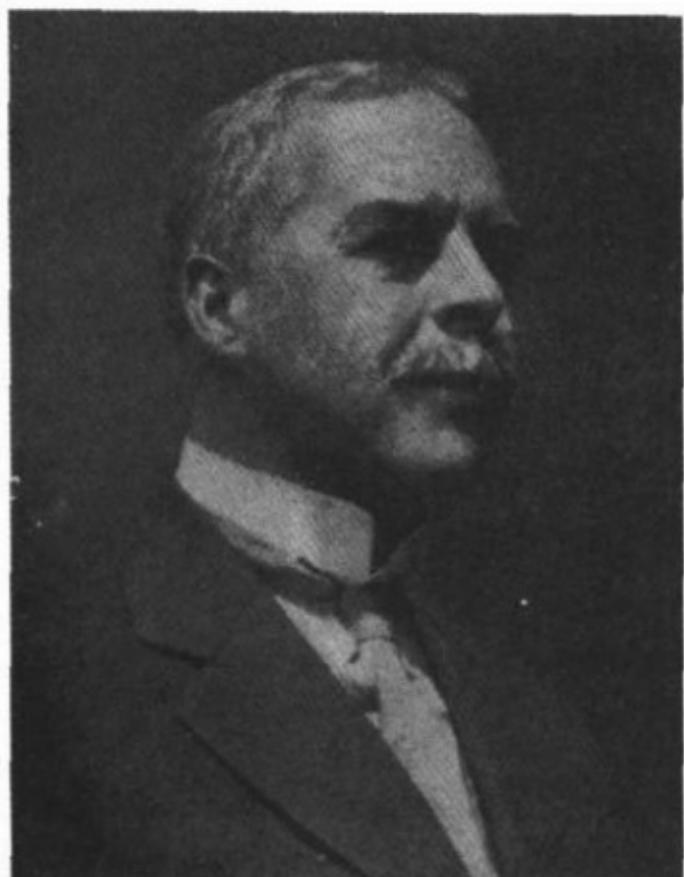


图 123 G.N. 刘易斯(1875—1946)

364

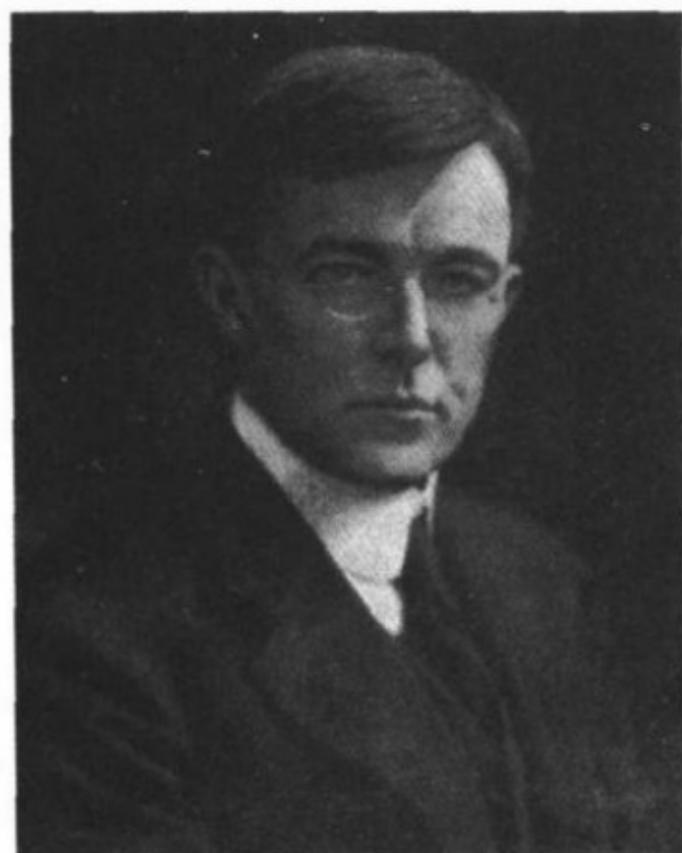


图 124 朗缪尔(1881 年生于布鲁克林)

在圆形轨道上绕转的点电荷。电子的能量状态通过一个量子数 n 值来表示, 每一轨道有一个特殊的 n 值。通过和行星轨道作类比(它也遵守平方反比律), 可料到电子轨道也是些椭圆, 对一给定的 n 值来说, 各种偏心率的椭圆均有可能。考虑到这点, 宋末弗(Sommerfeld)在 1915 年引进另一个量子数 l , 后来理论证明 l 和 n 一样也取整数值, l 的最大值比 n 少 1, 例如, 如 $n = 4$, 则 l 的可能值是 3、2、1、0。如椭圆平面为弱磁场所界定, 可用另一个量子数 m 来确定一系列分立位置, m 可取 l 的正负各值。第四个量子数 s 规定电子围绕本身轴线的自旋, 对应两个方向相反的自旋, 它可取两个可能值 $\pm \frac{1}{2}$ 。1925 年, 泡利(Pauli)提出所谓“不相容原理”, 它断言: 在任何一个原子中, 有一套指定的量子数 n 、 m 、 l 、 s 的电子不超过一个。

利用上述关系可以求出, 当 n 取值 1、2、3、4 时对应这些 n 值的电子最多有 2 个、8 个、18 个和 32 个。这正是周期表中的一个周期的元素数目(288 页):

$$n = 1, \text{ 所以 } l = 0, m = 0; \\ s = \pm \frac{1}{2} \text{ 对应两个电子。}$$

$n = 2$, 所以 $l = 1$ 或 0 , 对于 $l = 0, m = 0$; 对于 $l = 1, m = -1, 0$ 或 1 。共有四个 m 值, 对每个 m 值, s 可取 $\pm \frac{1}{2}$, 故总数为 8。

$n = 3$, 所以 $l = 2, 1$ 或 0 , 在这三种情形 m 是: $(2, 1, 0 - 1, -2)$ 、 $(1, 0, -1)$ 和 0 ; 共有九种情形, 每种情形有 $s = \pm \frac{1}{2}$, 故总数为 18。

$n = 4$, 所以 l 为 $3, 2, 1$ 或 0 , 共有 16 个 m 值, 故总数为 32。

所有元素的原子的电子结构都可从光谱数据相当确定地知道。虽然, 把电子看成在轨道上绕行的波尔的原子模型已不再采用, 可是有着颇为不同解释的量子数的意义, 却仍保持有效。这只要把电子看成分布在一些“壳层”上面, 每一壳层对应一个特殊值 n , 由最靠近核的壳层开始, 这些壳层容纳的电子数最多是 2 个、8 个、18 个和 32 个。每一周期最后一个元素均为惰性气体, 惰性气体最外层的电子数, 除了氦以外, 都是 8 个。

已经假定, 原子核是由质子和中子组成, 质子的数目决定核的正电荷或原子序数。核外电子加到使整个原子成为电中性的, 即电子数恰好和核的正电荷数一样多。这些电子有等于 $1, 2, 3 \dots$ 的主量子数 n 。当 $n = 1$, 根据泡利原理, 只可能有两个电子; 氢原子由一个质子和一个电子组成, 氦原子由一个有两个质子和两个中子的核(原子序数 = 2)和两个电子组成。氢和氦使得只有两个元素的第一周期达到完全。接着添加的电子的 $n = 2$, 从泡利原理可证明它们可有 8 个, 这分别对应第二周期的由锂到氖的 8 个元素。

当 $n = 3$, 似乎可以预料这个周期有 18 个元素, 但实际上, 在这 18 个电子中, 总共只有 8 个可以继续添加, 一直到 8 个完全加上, 成为结束这个 8 个元素周期的氩。从氩后面的一个元素钾起, $n = 4$ 的电子开始填一个新壳层, $n = 3$ 壳层的电子, 稍后开始填充, 直到填满到元素氪时, $n = 4$ 的壳层只包含 8 个电子。这个周期共含有 18 个电子。

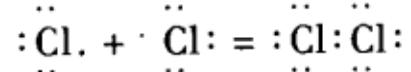
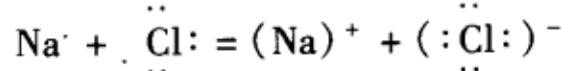
在下一个周期, 从铷起, $n = 5$ 的壳层开始形成, 一直到氙含有 8 个电子, 这时 $n = 4$ 的壳层已填到 18 个电子。再下一个周期由铯开始, $n = 6$ 的外层开始填充。由镧起又开始填 $n = 4$ 的壳层, 一直填到镥, 达到($n = 4$ 壳层的)极大电子数为止, 外层的价电子为 1 个($n = 5$)加 2 个($n = 6$)始终保持不变。因此, 这 15 种稀土元素(由镧到镥)的性质全都极其相似。由铪到氡 $n = 5$ 壳层填到 18 个电子, $n = 6$ 壳层填到 8 个电子。这个周期, 由铯到氡, 共含 32 个元素。

下面一个周期,由人工元素钫(见 310 页)开始,已含有 $n = 7$ 的壳层的电子。这周期远未完全,最后的天然元素是铀(原子序数 92),其中所有的元素均具有放射性。这周期中一些比铀还重的元素,已经可以由人工方法得到了(见 310 页)。

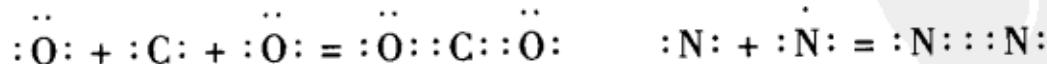
$n =$	1	2	3	4	$n =$	4	5	6	7
Li	2	1	-	-	Rb	8	1	-	-
Ne	2	8	-	-	Xe	18	8	-	-
Na	2	8	1	-	Cs	18	8	1	-
A	2	8	8	-	La	18	8 + 1	2	-
K	2	8	8	1	Lu	32	8 + 1	2	-
Kr	2	8	18	8	Rn	32	18	8	-
					Fr	32	18	8	1
					U	32	18	8 + 4	2

化合价的电子理论

在老的化合价理论里,电离化合物(像氯化钠)和非电离化合物(像二氧化碳)是不加区别的。柯塞尔和刘易斯提出的理论认为它们根本不同。假使我们用点表示原子的外层电子,氯化钠和氯分子的形成可表示如下:



头一个是由带电离子(已存在于晶体中)以电价结合,没有真正的价键;第二个是中性分子,其中两部分是通过价键或共价结合,一个共价键包含一对有相反自旋的共享电子。双键由两对共享电子形成,三键由三对共享电子形成:



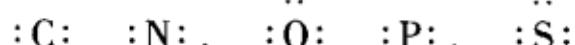
对应通常的表示式:



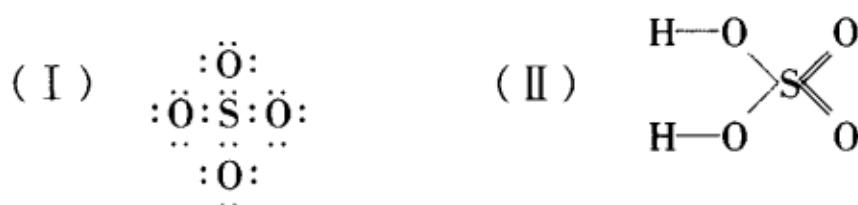
有些情形,分子中含奇数个电子,例如氧化氮 $\ddot{\text{O}}\text{N}\ddot{\text{O}}$ 和二氧化

氯:O::Cl::O:,这种分子都有顺磁性。

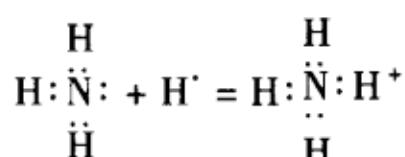
有些原子的外壳电子可作为价电子,表示如下:



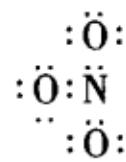
1919年,朗缪尔用另一类型的键来表示含氧酸的离子结构,G.A.普尔金斯(Perkins)^①使人特别注意这种键,他称之为“借用合键”(borrowing union)。这是一种共价键,其中两个电子来自一个原子而不是两个原子各出一个。朗缪尔表示硫酸根离子 SO_4^{2-} 的形成过程是这样:硫原子外层有六个电子,获得两个电子成为离子 S^{2-} ,这四对电子和氧形成键,从而结构 I 中所有原子都有电子 8 隅体,然而习用的化合价结构有两个单键及两个双键,表如硫酸的式(II)中:



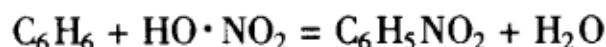
氮的情形很有趣。虽然氮原子最外层有 5 个电子,它们并不形成 5 个价键,氮永远也不是 5 价的(像以前假定在铵化合物和硝酸 HO-NO_2 中那样)。铵化合物全都含有铵离子,它是把一个正质子 H^+ 或氢核加到氨分子中的氮的未共享电子对上,氮的化合价最多是 4 价:



硝酸根离子加上一个外来电子,使得与氮原子结合的电子数为 6,得到带 -1 价的离子;在朗缪尔表示式中,这三对电子与氧原子生成三个键:



但是在许多反应中,硝酸起的作用,好像它有 HO-NO_2 这样的结构,例如,在苯的硝化反应中:



原来把硝基 NO_2 表为含有五价氮的式,像硝酸一样(III,见下页)。硝

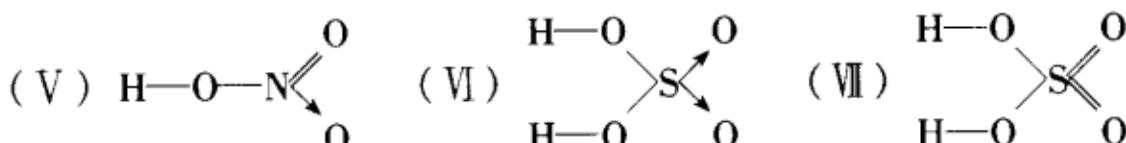
① Philippine J. Sci., 1921, xix. 1.

368 酸也可表为含有四价氮(如在铵离子中一样),只是把氮和氧之间的双键用氮上的电子对给予氧原子所形成的单键来代替,如(IV)所示:



娄里(Lowry)^①和西奇微克(Sidgwick)^②认为这样由一个原子给予电子对而不是两个原子各出一个电子所成的键与一般的单键不同。

因为,由一个原子给予电子对会使它带正电荷,其他原子接受这对电子会使它带负电荷,所以娄里把这种键看成是电价与共价结合的键,因此形式上是个双键,他命名为“混合双键”或者“给予键”,用 $A^+ - B^-$ 表示。西奇微克看到这种键出现于配位化合物(见下节)中,把这种键叫“配位键”,并且指向接受负电荷的原子的箭头表示: $A \rightarrow B$ 。西奇微克还表述一条规则:周期表的第二周期的最大共价是 4。所以硝酸(V)中的氮有四个键,同样硫酸(VI)可表为硫上连结两个配位键:



可是,因为存在有稳定的硫的六氟化物 SF_6 ,证明硫可有极大化合价 6 价,这点和硫酸的老结构式(VII)不矛盾,但现在常采用的是(VI)。

369 在许多理由可以认为硝酸中氮氧之间的三个键全都一样,而式(V)却意味着它包含三种不同的键。鲍林^③提出,电子对可以在分子的各种可能的构型间迅速移动,从而使电子的分布变得均匀,他把这种过程称为“共振”。这使得所有的键就全都一样了。对于含奇电子的分子(301 页)来说,现在不再认为它局限在某一个特殊的原子上,而是通过共振分配到分子的各种原子中去。

这并不是说,表现出共振现象的化合物是构型不同的分子的混合物,而是,所有的分子全都相同,它们包含各种可能的共振结构的贡

① Trans. Faraday Soc., 1923, xviii. 285; J. Chem. Soc., 1923, cxxiii. 822; J. Soc. Chem. Ind., 1923, xlvi. 1004R, 1048R.

② J. Chem. Soc., 1923, cxxiii. 725; The Electronic Theory of Valency, Oxford, 1927; W. G. Palmer, Valency, Classical and Modern, Cambridge, 1944.

③ J. Amer. Chem. Soc., 1931, llii. 1367, 3225; 1932, liv. 988, 3570; The Nature of the Chemical Bond, New York, 1939. 以前,这种现象已被其他人在一些理论讨论中认识到,但它在化学上的应用大都源于鲍林(L. C. Pauling)。

献。这个理论也已经应用于苯, 凯库勒的苯的结构式(240页, III)把苯表示为含有交替的单键和双键的环。由于共振, 所有的键都成为一样的了, 并有介乎单键和双键之间的特性。

比氮重的原子有一个以上的电子壳层, 波尔企图从原子光谱中得出电子在以后几层的排布情况。他的图式被布里(Bury, 1921)^①和梅因·史密斯(Main Smith, 1924)^②加以改进。有些情形, 次外层电子也可以充当价电子, 这样就能够解释某些元素, 特别是有不完全内层的所谓过渡元素的变价现象。至于稀土元素, 随着核电荷的增加, 电子进入更深的壳层, 所以在这过程中, 化合价不像大多数其他元素那样有所改变。

配位化合物

用早期的化合价理论很难解释所谓“分子化合物”, 分子化合物是由添加所有价都饱和的分子而生成; 其中大多数是稳定的。氯化铂、 PtCl_4 很容易和氢氯酸化合生成 H_2PtCl_6 , 有人认为它含有基 PtCl_6 , 这个基也存在于许多盐像 K_2PtCl_6 中。铂在亚铂化合物(像 PtCl_2)中的化合价为 2 价, 在铂的化合物(像 PtCl_4)中的化合价为 4 价。在 H_2PtCl_6 中, 铂显然为 4 价。许多盐可以同氨生成所谓氨络物(ammine)[不是含有 NH_2 基的 amine(胺)], 其中有些非常稳定, 特别是含三价钴的化合物, 可是含三价钴的简单化合物却不稳定。虽然 CoCl_3 本身我们并不知道, 可是却有许多化合物含有它, 特别是它同氨的化合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 是人们熟知的。有人, 像布隆姆施特兰(1869), 曾企图用假定五价氮来解释这点, 但头一个成功的理论是阿福瑞德·维尔纳(Alfred Werner)在 1893 年提出的。^③

370

维尔纳假设, 这种化合物含有一个中心原子(像铂或钴), 它与一些原子或基团用所谓“副价”联接。这些原子或基团称为和中心原子

① J. Amer. Chem. Soc., 1921, xlili, 1602.

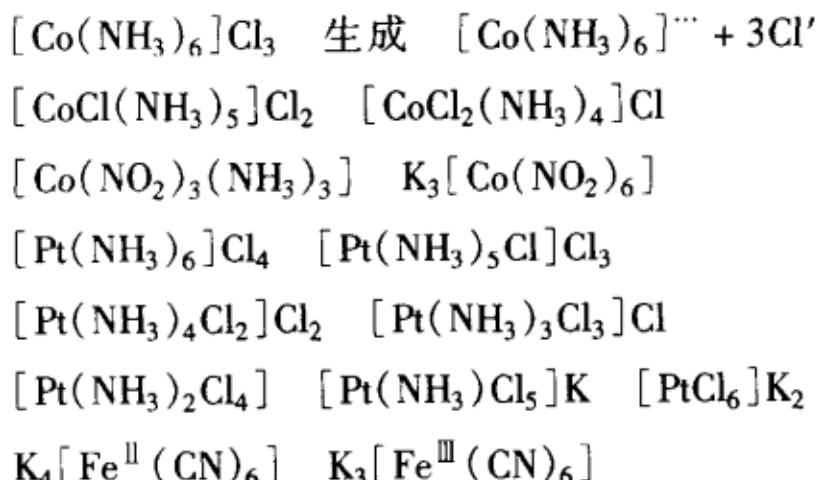
② J. Soc. Chem. Ind., 1924, xlili, 323.

③ Z. anorg. Chem., 1893, iii, 267; Ber., 1905, xl, 15; New Ideas on Inorganic Chemistry, transl. Hedley, 1911.

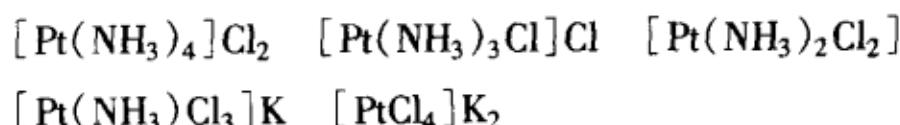
配位(所以这种化合物有“配位化合物”之称),它们共同形成稳定的络合基,称为化合物的“核”。这些原子或基团不能电离。一般把中心原子的正价或“主价”认为是电正性的,如金属和中性分子(例如氨)与之配位,其主价保持不变;但如负离子(例如氯离子)进入核中,中心原子的正电荷减少,减少的量为进入的负电荷的量。因此,核可以是带正电荷的或电中性的,或(当引入的阴电荷超过中心原子的主价)成为带负电荷的,并能同适当数目的核外正离子化合。

371

核的符号括入方括号内,核外离子写在括号外边。一个正核和一个负核也可以化合生成一个中性化合物。如果把钴氨络盐及铂化合物中的钴和铂的主价分别取为3和4,亚铁和铁离子的化合价取为2价和3价,从维尔纳理论可以导出下列的化学式:



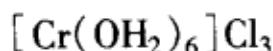
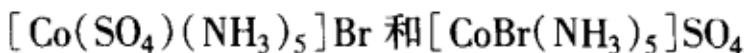
在所有上述化合物中,和中心原子配位的原子或基团的数目都是6,这数就称为中心原子的配位数。有些情形,例如2价铂,配位数是4:



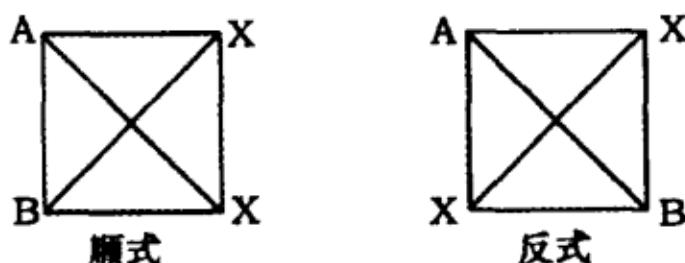
有少数情形配位数是8,如在 $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8]$ 中,配位数是7、5、3或2的很少。最常见的配位数是6和4。

所有上述例子中,核中每一个原子或基团对应一个配位数,或者说占有一个“配位位置”;但有些情形,例如草酸离子及二胺[如乙二胺 $(\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)$],一个基团占有两个配位位置。也知道有占有三个、四个、六个位置的例子。

维尔纳用他的理论解释已知的同分异构现象的事实并且预言后来证实其存在的同分异构现象,从而证实了自己的理论。异构化合物的实例有:



几何异构现象是非常有趣的同分异构现象的实例,它是由于围绕中心原子的原子或基团在空间的配置不同而引起。如配位数是四,排布可以是四面体式或者平面式的。在平面式排布的情形,化合物 MeABX_2 (Me = 中心原子) 可以存在两种形式,一种是顺式异构体,两个 X 基相邻,另一种是反式异构体,两个 X 基相对:



如果配位数是 6,基团都排布在八面体的顶角处,核 MeR_4X_2 有下面两种异构体:

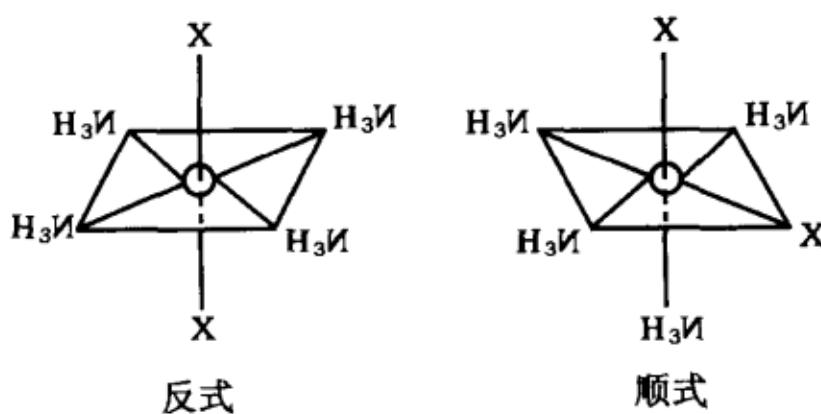


图 125 八面体构型的顺反异构现象

如果分子中含有占有两个配位位置的基团,例如乙二胺,就该有两个顺式异构体和一个反式异构体(类似见下图 126)。

因为两个顺式形式互为镜像,故它们有旋光性(见 251 页)。用维尔纳理论可以把旋光性解释得非常漂亮,但有人认为旋光性可能是由于乙二胺的碳原子以某种我们还不清楚的方式引起的。维尔纳(1914)推翻了这种想法,他制备出来有高度旋光性的但根本没有碳原子的化合物:

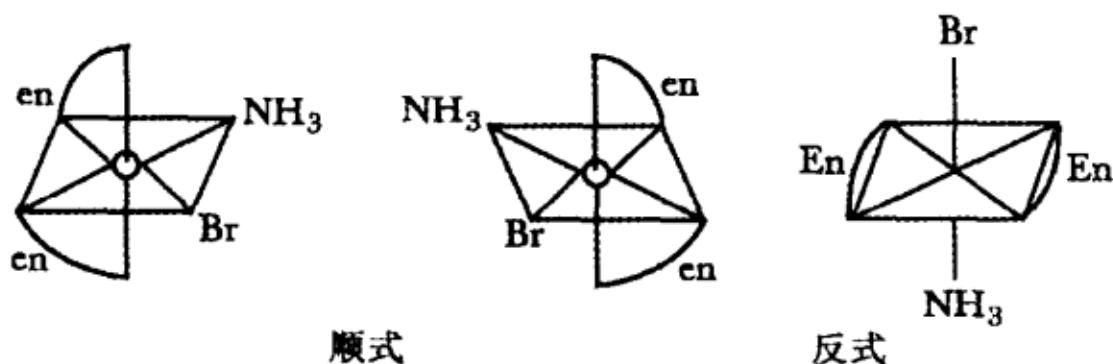
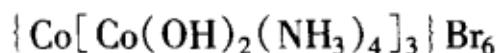


图 126 八面体顺式构型中由于对映形态引起的旋光性



其中三个含钴的基与钴配位。围绕中心原子的排布表示如下：



(占有两个配位位置的基是草酸根 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，已知道有这种情形。)可以注意，上述化合物中与钴配位的基是正的 [Co 是 +3, $(\text{OH})_2$ 是 -2, 得到 +1]，核加上这三个基后，化合价变成 $3 + 3 = 6$ 价。这是少见的，因为通常是通过中性分子把负离子从核中排除出去而使核的化合价变得更正，正如 304 页的例子所阐明的那样。

西奇微克(1923, 见 302 页)用化合价的电子理论解释配位现象。与金属配位的基含有氧或氮上的独对电子，例如氨 H_3N^+ 或乙二胺。这些独对电子给予中心原子就形成配位键。因为加入一个中性基，中心原子的电荷并未增加或减少，故其主价保持不变。但是，如果被给予的电子是在负离子上，例如氯离子 Cl^- 上，核的正电荷就会减少；如果负离子被中性分子置换，负离子被排出，使负电荷减少，于是中心原子的正化合价增加。因此，所有上述化学式就不难得到解释了。

因为电子对形成键，它们是正常的共价键，维尔纳的“副价”之名不合适，就不再应用了。

定向化合价理论

德·布洛依(De Broglie, 1924)假定运动着的电子和某种波相联系，

其波长为普朗克常数除以电子的动量($mv = p$)：

$$\lambda = h/mv = h/p$$

这为电子如同 X 射线一样产生衍射现象所证实。薛定谔 (Schrödinger, 1926) 导出一个波动方程, 它在数学上表示电子的电荷的分布, 即在整个空间中每一点都有一定的电荷密度。波恩 (Born, 1926) 证明, 如果把电子看成点电荷, 计算在每一位置找到它的几率, 可以得到同样的结果。

薛定谔波动方程是一个波函数 ψ 关于坐标 x, y, z 的二阶偏导数的微分方程。其中还包括一般的波动方程中含波长 λ 的那样一项, 这时的 λ 就取为上述的由德·布洛依所定义的波长。假定 ψ 对于所有的坐标值是有限、连续并且是单值的, 并且波函数的平方 ψ^2 给出每一点电荷的密度。最后这一点是个重要的结果, 因为如电子是处于原子中, 知道电荷分布的情况就可以指明可以形成键的方向。

从薛定谔的波动理论可以推出, 原子中一个电子的电荷密度或者像氢原子那样是球对称的, 或者在某个方向上更突出, 假使把价键的形成解释为一个原子的电子与其他原子的自旋相反的电子配对, 就可以得出定向的价键的存在。在立体化学基础上, 化学家已经假定, 这种价键在空间中有一定方向, 例如, 解释旋光异构体要求碳原子的四个化合价指向四面体的四个顶点(见 251 页)。

有量子数 l 等于 0、1、2、3 等的电子称为 s, p, d, f 等电子。泡利原理和洪德 (Hund) (1925) 提出的“最大相重性原理”(电子逐次加入到原子中去, 在任何自旋相反的电子发生配对之前, 尽可能多地单独占据能级或“轨道”)都是基本假定。

375

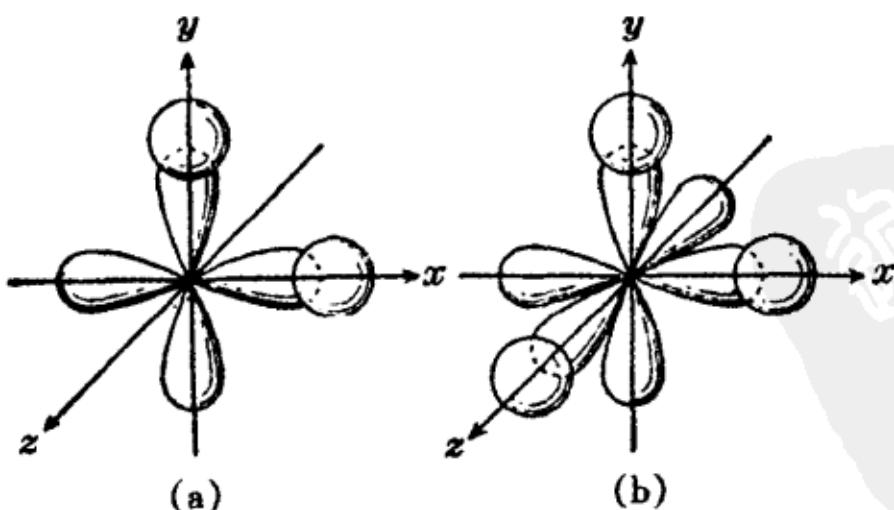


图 127 定向键的形成

波动理论证明,有四个 p - 电子($l = 1$)的氧,有三个轨道指向互成直角的 x 、 y 、 z 三个轴,波函数是 p_x 、 p_y 、 p_z 。这些函数是这样,当轨道为电子占据,电荷密度分布成如图 127(a)所表示的沙漏形。根据洪德原理,四个 p - 电子中,两个电子各自独占一个轨道,但因只剩下两个轨道,其余两个电子必须以相反自旋同时进入这轨道。两个未配对的 p - 电子能够和氢原子的 s - 电子结合,氢上的 s - 电子是球形的,只有当氢原子沿 x 轴和 y 轴走近氧原子,其电子与 p - 轨道重叠[如图 127(a)所示],函数才能有极大重叠。所以,水分子中的两个 O—H 键应该成直角。由于各种次级效应,这角度比 90° 大一些,但 H_2S 中两 H—S 键的夹角确实是 90° 。

氮有三个 p - 电子,这些 p - 电子可以单独地占据 p_x 、 p_y 、 p_z 轨道并且同三个氢原子的 s - 电子结合成氨,三个 N—H 键互成直角,见图 127(b)。

正常的碳原子有两个 p - 电子,本可预料它会生成一化合物 CH_2 ,
376 但碳的正常化合价是 4,价键排置成四面体。为了解释这种状态的产生,须假定发生下列过程。一个 $2s$ - 电子($n = 2, l = 0$)获得能量或被激发成为一个 $2p$ - 电子($n = 2, l = 1$),从而原子有四个自旋不成对的电子,即一个 $2s$ - 电子,两个原来的 $2p$ - 电子和由一个 $2s$ - 电子形成的新 $2p$ - 电子。 $2p$ - 波函数是不定向的(球对称),三个 $2p$ - 函数应和氮相似。但是,如果键能大大地超过使电子由 s 能级跃迁到 p 能级的激发能, s - 函数和 p - 函数组合产生四个等价的波函数,有四面体式的指向。这个过程叫“杂化”,因为波函数是 s - 函数和 p - 函数的组合(交配)。铵离子中的氮原子也发生完全一样的过程, NH_4^+ 和甲烷 CH_4 有相同的四面体的构型。

至于配位化合物, d - 函数($l = 2$)也包括进来,形成八面体和平面的构型,这与立体化学的结果相符。这种关于定向键的预言是电子波动理论最有趣的结果之一,键的相对强度也可以计算出来。

从化合价的电子理论的初期起,就力图用电子在分子中的活动情况来解释有机化合物的结构和反应。这方面的知识可从吸收光谱中获得。应用波动力学,即根据薛丁格波动方程,已求出最有趣的结果。一个分子中每个电子可用所谓“分子轨道”的波函数 ψ 来表示,它由决定其能量和形状的量子数(包括一个自旋量子数)来定义。原子中的电子的量子数 l 用量子数 λ 来代替, λ 值用 σ 、 π 、 δ 、 φ 表示,代替原子

情形中的 s 、 p 、 d 、 f ，这两组量子数都对应值 0、1、2、3。 σ -电子 $\lambda = 0$ ， π -电子 $\lambda = 1$ 。分子中两个碳原子由一对电子形成的单键叫 σ -键，其方向是沿着联接两个碳原子的方向。双键有四个电子，它包含一个在两碳原子核之间的 σ -键和一个与这方向垂直的 π -键。在乙烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 中，碳间有一 σ -键，在与碳原子和氢原子构成的平面相垂直的平面上有两个重叠的 π -键。苯分子中，环平面上有六个 σ -键，垂直于环平面有六个沙漏形波函数的 π -键。

377

这种表示和范特荷夫所假定的双键形成的图像(315 页)有些不同，因为现在不再把键看成两个四面体以一边结合，而是一个联结碳的 σ -键(单键)和与 σ -键垂直的平面上重叠的 π -键。重叠的 π -键限制了分子两部分的转动，所以最后结果和两个四面体用一边结合在一起是一样的。杂化型也不同于正常碳原子的四面体(384 页)。

乙烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 中，每个碳原子形成互成 120° 角的三个 σ -键(所谓“正三角形杂化”)，和与三个 σ -键垂直的一个 π -键。每个原子的正三角形的键中，有一个单键联接两个碳原子，每个碳原子的其余两个 σ -键形成和氢原子的键，两个碳原子和四个氢原子同在一个平面上。

乙炔 $\text{HC}=\text{CH}$ 中，发生“二三角形杂化”，两碳原子之间形成一个 σ -键，在通过分子的轴互相垂直的两个平面上各有一个 π -键。

虽然，以前认为分子的两部分之间以单键联接可以自由转动(如在酒石酸分子中)，但一些异构现象的实例表明，甚至在这种情形下，也出现对转动的限制。这一般发生在两部分含有大的基团不能自由通过的时候，(两个苯环各以一角用单键相联结的)二苯衍生物就表明这种情形。

元素的蜕变

放射性元素发射高能的 α 粒子使我们希望通过用它们轰击其他原子，可以打破这些原子产生新元素。有人曾认为，用这种办法可把铜变成锂，但后来证明，这种变化和类似的变化纯系妄想。卢瑟福(1919)第一次真正地把一元素蜕变变成另一个元素，他证明，用 α 粒子轰击碳原子时发射出氢核或质子。布喇开(Blackett)(1922)证明 α 粒子进入氮原子核发生变化，因为核电荷由 7 增到 9，生成一个氟的同位

378

PDG

素,放出质子后,剩下一个核电荷为 8 的核,它是氧的同位素。用 α 粒子、氢核或氘核或中子引起其他核反应,可以发射氢核(质子)、中子或 $\alpha -$ 粒子。

1934 年,约里奥 - 居里(Joliot - Curie)和伊林娜·居里(Irene Curie)首先观察到一种新型的变化,当吸收弹核后,它可以放出一个正电子,形成一个不稳定核(正电子和负电子质量相同但带正电)。有天然放射性的元素发射 β 射线,但永不发射正电子。这种类型的变化产生许多其他的未知同位素,例如,用 α 粒子轰击铝产生放射性磷,铝原子核电荷为 13,吸收电荷为 2 的 α 粒子,结果放射出一个中子,形成核电荷为 15 的粒子,这是磷的同位素。它可放射出一个正电子,形成核电荷为 14 的硅的同位素。如 296 页所提到的,原子的化学性质取决于核电荷;化学试验也证实,磷的同位素可随着普通元素像磷酸锆一样沉淀出来,沉淀有放射性,和原来的物质的衰变速率相同。

人造元素的数目很快地增长起来,已经得到一些自然界不存在的元素,从而填满了周期表的空位,其中有原子序数 43(锝)、85(砹)、87(钫),这些位置一直空着,直到发现人工元素为止。最惊人的发现是超铀元素(288 页的表未列出),它们全是放射性元素。天然铀含有原子序数量为 235 和 238 的同位素,大都是 238。如铀 238 用中子轰击复核放出 β 射线,生成原子序数为 93 的元素——镎。镎放出 β 射线以后变成原子序数为 84 的钋。用人工加速的氮核(代替天然的 α 射线)轰击铀 238 和钋可得到原子序数为 95(镅)和 96(锔)的两个元素,继续这过程,原子序数为 97(锫)、98(锎),一直到原子序数为 100 的元素都已制得。^{①②}

用中子轰击铀的同位素铀 235 时,发生裂变。这个过程中放出更多的中子,这变化成为自生连锁反应,并放出大量能量。这就是原子弹和产生核能的原理。在原子弹爆炸的极高温下,质子和中子聚合成氦核,这就是氢弹的原理。

炼金家的梦想到 1941 年才为设尔(Sherr)、贝恩布瑞治(Bainbridge)和安德逊(Anderson)所实现,他们把水银人工变成黄金;但反过来从金产生水银有更大的实用价值,因为这种水银只含有一种原子,更适于产生标准谱线(由于不同的同位素在光谱中产生伴线)。

① Seaborg, Katz and Manning. *The Transuranium Elements*, New York, 1949.

② 现在已经得到原子序数为 101、102、103 的元素。——译注

总 结

原子结构和化合价的电子理论

1859 年, 普吕柯尔发现阴极射线, J.J. 汤姆逊(1897)证明它由负电子组成。贝克勒尔(1896)发现放射性, 这导致居里夫妇(1898)发现镭。卢瑟福和索狄(1903)用原子蜕变假设解释放射性。

1913 年, 索狄和 T.W. 理查兹独立地从铀和钍发现铅的同位素。
同年 J.J. 汤姆逊用阳极射线方法证明, 氖是两种同位素的混合物。阿斯通把这方法应用到其他非放射性元素, 发现大多数元素是同位素的混合物。

380

1911 年, 卢瑟福提出“核型原子”, 它由小的带正电的核和外层电子组成。1913 年, 莫斯雷制定出方法, 根据元素发射的 X 射线决定核电荷数。这个核电荷数等于原子序数, 决定元素在周期表中的位置。一元素被它的原子序数所决定, 一元素的各种同位素有同一原子序数。

波尔(1913)、G.N. 刘易斯(1916)、I. 朗谬尔(1919)建立了原子模型。刘易斯区别开离子键与非离子键(共价键), 前者由电子的转移产生分开的带电离子形成[如柯塞尔(1916)所阐明的], 后者是由共享电子对产生, 单键含一对共享电子, 双键两对, 三键三对。

朗谬尔(1919)应用另一种类型键: 其中一对电子来自同一原子, G.A. 普尔金使人特别注意到它。娄里(1923)称之为“混合双键”或“给予键”, 西奇微克(1923)称之为“配位键”, 因为这种键存在于所谓配位化合物中。鲍林(1931)提出: 分子中不同类型的键, 可由电子迅速移动变成平均化, 这个过程称为“共振”。所得的“共振杂种”包含各种可能的电子构型的贡献。

配位化合物, 以前称为“分子化合物”, 由加入化合价显然满足的分子生成。维尔纳从 1893 年起研究这类化合物, 他证明: 与中心原子结合的原子或基团的总数常是 4 或 6——“配位数”(其他的配位数一直到最大 8 都有, 但少见)。维尔纳理论解释了各种异构现象, 其中包括光学

异构现象。西奇微克(1923)指出,与金属配位的基团是通过把电子对贡献给金属的价壳层来实现的,所以这种类型的键称为“配位键”。

波尔和其他人根据电子的四个量子数和泡利原理(每一个原子中,有一套指定的四量子数的电子不超过一个)解释周期表的结构。

381

德·布洛依(1924)提出电子的“波动性”观念,被薛丁格(1926)发展成为波动力学,由此导向定向价键理论,因为与电子相联系的电荷密度在空间中有确定的方向,与价键的方向相对应。有些情形,在理论中代替电子的波函数是“杂化的”,因为它由不同类型的函数组成的。四面体的碳价就是由杂化产生的。

把近代化合价理论应用到有机化学中,导致许多化合物重新定式,例如乙烯和苯,其中的价键,现在认为是由杂化产生而不是平常用的双键。

卢瑟福(1919)首次成功地进行元素的蜕变,他用 α 粒子轰击氮原子核,排出氢核(质子),从这时起,利用各种类型的快速粒子进行轰击已经形成许多人造元素。有些过程中放出正电子。就这样发现了自然界不存在的元素,填满了周期表中以前的空位,用人工方法从铀造出比铀还重的元素(“超铀元素”)。



参考书目

下列参考书目特别收入了供进一步仔细查阅的专著,也包括化学史方面的书(各有各的价值)。把每一种书的特殊用途都加以仔细的叙述就会占据过多的、超过本书所能容纳的篇幅。但可以这么说,1800年以后发表的论文大都不难从《皇家学会科学论文目录》(*Royal Society Catalogue of Science Paper*)和各卷《化学进展年度报告》(*Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*) (从1847年起)查找出来;但查1800年以前的文献就是一种艺术了,这只能靠经验来学会。书目中的书,除了特别注明之外,英文书都是在伦敦出版,法文书都是在巴黎出版。书目中没有包括一般参考书。专门论文集和专著都在正文的脚注中引用。

《蒸馏器俱乐部重印丛书》(*Alembic Club Reprints*,多卷,Edinburgh,出版日期不一)。

阿米塔治(Armitage, F. P.),《化学史》(*A History of Chemistry*, 1906;第四次印刷,1928)。

贝格曼(Bergman, T.),《物理和化学论文集》(*Physical and Chemical Essays*,英译本,卷三,Edinburgh,1791)。

培利(Berry, A. J.),《近代化学,化学发展史简述》(*Modern Chemistry. Some Sketches of its Historical Development*, Cambridge, 1946)。

贝泰罗(Berthelot, M.), (1)《炼金术的起源》(*Les origines de l' alchimie*, 1885); (2)《古希腊炼金家文集》(*Collection des anciens alchimistes-grecs*, 3卷, 1887—1888); (3)《古代和近代化学研究导论》(*Introduction à l' étude de la chimie des anciens et du moyen âge*, 1889); (4)《化学革命——拉瓦锡》(*La révolution chimique: Lavoisier*, 1890);

(5)《中世纪化学》(*La chimie au moyen âge* , 三卷, 1893); (6)《考古学与科学史》(*Archéologie et histoire des sciences* , 1906)。

波尔哈维(Boerhaave, H.),《化学新方法》[*A New Method of Chemistry* , 肖 (P. Shaw)译, 卷一, 1741]。

玻尔顿(Bolton, H. C.),《化学书目》(*Bibliography of Chemistry* , Washington, 1893);《一补》(*First Supplement* , 1899);《第八节,科学院论文》(*Sect. viii, Academic Dissertations* , 1901);《二补》(*Second Supplement* , 1904)。

白兰德(Brande, W. T.),《化学手册》(*A Manual of Chemistry* , 第六版, 卷一, 1848)。

布朗(Brown, A. C.),《化学史》(*A History of Chemistry* , 1913, 第二版, 1920)。

《希腊炼金术手稿总目》(*Catalogue des manuscrits alchimiques grecs* , 八卷, Brussels, 1924—1932)。

《伦敦化学会纪念讲演》[*Chemical Society (London) Memorial Lectures* , 四卷, 1901—14—33—51]。

《伦敦化学会法拉第讲演》[*Chemical Society (London) , Faraday Lectures* , 1928]。

《伦敦化学会,英国化学家》[*Chemical Society (London) , British Chemists* , 1947]。

《科学经典》(*Classiques de la Science* , Librairie A. Colin, 多卷)。

道本尼(Daubeny, C.),《原子学说导论》(*An Introduction to the Atomic Theory* , 第二版, Oxford, 1850)。

德拉凯(Delacre, M.),《化学史》(*Histoire de la Chimie* , 1920)。

德温特(Deventer, C. M. van),《化学史菁华》(*Grepes uit de Historie de Chemie* , Haarlem 1924)。

杜马(Dumas, J. B. A.),《化学(哲学)教科书》(*Lecons sur la philosophie chimique* , 1837; 重印, 1878, 1937)。

埃夫兰(Ephraim, F.),《化合价和化学键理论》(*Chemische Valenz - und Bindungslehre* , Leipzig 1928)。

费德豪斯(Feldhaus, F. M.),《史前技术》(*Die Technik der Vorzeit* , Leipzig and Berlin, 1914)。

费尔格逊(Ferguson, J.),《化学书目》(*Bibliotheca Chemica* , 三卷, Glas-

gow, 1906)。

费斯特(Fester, G.),《化学技术的发展》(*Die Entwicklung der Chemischen Technik*, Berlin, 1922)。

菲吉尔(Figuier, L.),《炼金术和炼金家》(*L' alchimie et les alchimistes*, 第三版, 1860)。

芬德莱(Findlay, A.),《百年来的化学》(*A Hundred Years of Chemistry*, 1948)。

佛尔贝斯(Forbes, R. J.)《古代冶金术》(*Metallurgy in Antiquity*, Leiden, 1950)。

夫洛因德(Freund, Ida),《化学组成的研究》(*The Study of Chemical Composition*, Cambridge, 1904)。

格美林(Gmelin, J. F.),《化学史》(*Geschichte der Chemie*, 三卷, Göttingen, 1797—1799)。

格瑞伯(Graebe, C.),《有机化学史》[*Geschichte der organischen Chemie*, 卷一, Berlin, 1920, 卷二, 瓦尔顿(P. Walden)著, Berlin, 1941]。

希尔迪奇(Hilditch, T. P.),《简明化学史》(*A Concise History of Chemistry*, 1911; 第二版 1922)。

赫也尔特(Hjelt, E.),《有机化学史》(*Geschichte der organischen Chemie*, Brunswick, 1916)。

荷费尔(Hoefer, F.),《化学史》[*Histoire de la chimie*, 二卷, 1842—1843; 第二(增订)版, 1866—1869]。

荷夫曼(Hofmann, A. W. von),《故友回忆录》(*Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde*, 三卷, Brunswick, 1888)。

荷尔马雅德(Holmyard, E. J.), (1)《道尔顿时代以前的化学》(*Chemistry to the Time of Dalton*, 1925); (2)《大化学家》(*The Great Chemists*, 1928); (3)《化学的缔造者》(*Makers of Chemistry*, Oxford, 1931)。

霍普金斯(Hopkins, A. P.),《炼金术, 希腊哲学之子》(*Alchemy. Child of Greek Philosophy*, New York, 1934)。

《美国军医总署目录索引》[*Index Catalogue of the Surgeon General's Office*, Washington (U. S. A) 16 卷, 1880—1895; 第二集, 21 卷, 1896—1916]。

耶格尔(Jaeger, F. M.),《历史研究》(*Historische Studien*, Groningen, 1919)。

雅纽(Jagnaux, R.),《化学史》(*Histoire de la chimie*,二卷,1891)。

约刻尔(Jöcher, C. G.),《学者人名录》(*Allgemeines Gelehrten - Lexicon*,四卷,Leipzig,1750—1751)。

卡尔包姆(Kahlbaum, G. W. A.),《化学史文集》(*Monographien aus der Geschichte der Chemie*,八卷,Leipzig,1897—1904)。

柯普(Kopp, H.), (1)《化学史》[*Geschichte der Chemie*,四卷,Brunswick,1843—1847,(重印,Leipzig,1931)];(2)《化学史论文集》(*Beiträge zur Geschichte der Chemie*,第三次印刷,Brunswick,1869—1875)。(3)《近代化学的发展》(*Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit*,Munich,1873)。(4)《古代及现代炼金术》(*Die Alchemie in älterer und neuerer Zeit*,第二次印刷,Heidelberg,1886)。

拉登堡(Ladenburg, A.),《拉瓦锡时代后化学发展史讲义》(*Lectures on the History of the Development of Chemistry since the Time of Lavoisier*,英译本,1900;第二版,1906)。

莱塞斯特(Leicester, H. M.)及克里克斯坦(Klichstein, H. S.),《化学资料汇编》(*A Source Book in Chemistry*,New York,1952)。

兰格莱·丢·弗里诺瓦神父(Lenglet du Fresnoy, the Abbé),《炼金术哲学史》(*Histoire de la philosophie hermétique*,三卷,1742)。

李普曼(Lippmann, E. O. von), (1)《自然科学史论文讲演集》(*Abhandlungen und Vorträge zur Geschichte der Naturwissenschaften*,二卷,Leipzig,1906—1913);(2)《炼金术的产生及传布》(*Entstehung und Ausbreitung der Alchemie*,三卷,1919、1931、1954);(3)《有机化学史年表》(*Zeittafeln zur Geschichte der organischen Chemie*,Berlin,1921);(4)《自然科学和技术史论文集》(*Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik*,二卷,1923—1953)。

娄里(Lowry, T. M.),《化学史导论》(*Historical Introduction to Chemistry*,1915,第三版,1936)。

马松(Masson, I.),《三个世纪的化学》(*Three Centuries of Chemistry*,1925)。

墨瑟(Mercer, J. E.),《炼金术的科学与传说》(*Alchemy, Its Science and Romance*,1921)。

麦兹格(Metzger, Hélène), (1)《法国化学理论》(*Les doctrines chimiques en France*,1923);(2)《牛顿、史塔尔、波尔哈维和化学理论》(*Newton, Stahl, Boyle and the Chemical Theory*)。

Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique, 1930)。

迈耶尔 (Meyer, E. von), 《化学史》(*History of Chemistry*, 英译本, 1891, 第三版, 1906)。

迈耶尔 (Meyer, R.), 《化学史讲义》(*Vorlesungen*) über die Geschichte der Chemie, Leipzig, 1922)。

米阿尔 (Miall, S.), 《英国化学工业史》(*History of the British Chemical Industry*, 1931)。

摩尔 (Moore, F. J.), 《化学史》(*A History of Chemistry*, 第三版, New York, 1939)。

缪依尔 (Muir, M. M. P.), (1)《科学英雄; 化学家》(*Heroes of Science; Chemists*, 1883); (2)《炼金术和化学元素》(*The Alchemical Essence and the Chemical Element*, 1894); (3)《化学元素的故事》(*The Story of the Chemical Elements*, 1897); (4)《炼金术和化学初期的故事》(*The Story of Alchemy and the Beginnings of Chemistry*, 1902); (5)《化学理论和定律史》(*History of Chemical Theories and Laws*, New York, 1907)。

奥斯特瓦尔德 (Ostwald) 编《精密科学经典著作》(*Klassiker der exakten Wissenschaften*, 多卷, Leipzig, 日期不详)。

奥斯特瓦尔德, 《普通化学教科书》(*Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, 三卷, Leipzig, 1910—1911)。

奥斯特瓦尔德, 《电化学, 历史及理论》(*Elektrochemie. Geschichte und Lehre*, Leipzig, 1896)。

柏廷顿 (Partington, J. R.), (1)《水的组成》(*The Composition of Water*, 1928); (2)《应用化学的起源及发展》(*Origins and Development of Applied Chemistry*, 1935)。

匹克顿 (Picton, H. W.), 《化学的故事》(*The Story of Chemistry*, 1889)。

波根道尔夫 (Poggendorff, J. C.), 《传记文献手册》[*Biographisch-literarisches Handwörterbuch*, 六卷, Leipzig, and Berlin, 1863—1940, (续出)]。

拉姆赛 (Ramsay, W.), (1)《大气中的气体》(*Gases of the Atmosphere*, 1896, 第四版, 1915); (2)《物理化学研究导论》(*Introduction to the Study of Physical Chemistry*, 1904); (3)《传记及化学论文集》(*Essays Biographical and Chemical*, 1908, 第二次印刷, 1909)。

李德(Read J.),《化学导论》(*Prelude to Chemistry*, 1936, 第二版, 1939);

《化学中的幽默及人道主义》(*Humour and Humanism in Chemistry*, 1947);《生活,文学及艺术中的炼金家》(*The Alchemist in Life, Literature and Art*, 1947)。

瑞德格罗夫(Redgrove, H. S.),《古代及现代炼金术》(*Alchemy Ancient and Modern*, 1911, 第二版, 1922)。

劳德威尔(Rodwell, G. F.),《化学的诞生》(*The Birth of Chemistry*, 1874)。

罗斯科(Roscoe, H. E.)及绍莱美尔(Schorlemmer, C.),《化学概论》[*Treatise on Chemistry*, 卷一, 第五版, 1920(卷一至卷三都有传记材料)]。

伦敦皇家学会[Royal Society (London)],《科学论文目录》[*Catalogue of Scientific Papers*, 19 卷, 1867—1925(1800—1900; 包括外国论文)]。

萨尔顿(Sarton, G.),《科学史导论》(*Introduction to the History of Science*, 三卷, Baltimore, 1927、1931、1947);《科学史指南》[*A Guide to the History of Science*, Waltham, Mass. (U.S.A), 1952]。

史密德(Schmieder, K. C.),《炼金术史》[*Geschichte der Alchemie*, Halle, 1832, (重印, Munich – Planegg, 封面日期, 1927)]。

绍莱美尔(Schorlemmer, C.),《有机化学的起源和发展》(*The Rise and Development of Organic Chemistry*, Manchester, 1879; 增订再版, London, 1894)。

辛格夫人(Mrs. D. W. Singer),《英国及爱尔兰的拉丁文及本国文的炼金术手稿总目》(*Catalogue of Latin and Vernacular Alchemical Manuscripts in Great Britain and Ireland*, 第三次印刷, Brussels, 1928—1931)。

史皮尔曼(Spielmann, J. R.),《化学学院》[*Instituts de Chymie*, 卡代 (Cadet) 译, Paris, 1770, 卷二(书目)]。

斯梯尔曼(Stillman, J. M.),《早期化学的故事》(*The Story of Early Chemistry*, New York, 1924)。

泰勒(Taylor, F. S.),《炼金家》(*The Alchemists*, 1951)。

汤姆逊(Thompson, R. C.),《亚述化学和地质学辞典》(*A Dictionary of Assyrian Chemistry and Geology*, Oxford, 1936);《亚述植物学辞典》(*A Dictionary of Assyrian Botany*, London, 1949)。

汤姆逊(Thomson, T.),(1)《化学体系》(*The System of Chemistry*, 第三版,

五卷, Edinburgh, 1807); (2)《皇家学会史》(*History of the Royal Society*, 1812); (3)《化学史》(*History of Chemistry*, 二卷, 1830—1831; 重印本, 日期不详)。

桑戴克(Thorndike, L.),《幻术及实验科学史》(*History of Magic and Experimental Science*, 卷一、二, London 1923; 卷三、四, New York, 1934; 卷五、六, 1941)。

梭普(Thorpe, T. E.), (1)《化学史论文集》(*Essays in Historiocal Chemistry*, 1894, 第二版, 1902); (2)《化学史》(*History of Chemistry*, 二卷, 1910—1914)。

梯尔顿(Tilden, W. A.), (1)《化学科学之进展》(*The Progress of Scientific Chemistry*, 1899, 增订再版, 1913); (2)《著名化学家, 其人其工作》(*Famous Chemists, the Men and Their Work*, 1921, 重印, 1930)。

魏特(Waite, A. E.),《炼金哲学家传》(*Lives of Alchemystical Philosophers*, 1888)。

怀魏尔(Whewell, W.),《归纳科学史》(*History of Inductive Sciences*, 第三版, 三卷, 1857)。

威克里布(Wieglob, J. C.),《化学兴起及发现史》(*Geschichte des Wachstums und der Erfindung in der Chemie*, 三卷, Berlin, Stettin and Stuttgart, 1790—1792)。

乌尔夫(Wolf, A.)《十六、十七世纪科学、技术、哲学史》(*A History of Science, Technology and Philosophy in the 16th and 17th Centuries*, 1936, 第二版, 1950);《十八世纪科学、技术、哲学史》(*ibid.*, in the Eighteenth Century, 1938, 第二版, 1952)。

武兹(Wurtz, A.), (1)《拉瓦锡时代到现在的化学学说史》(*A History of Chemical Theory from the Age of Lavoisier to the Present Time*, 1869); (2)《原子理论》(*The Atomic Theory*, 1880 及其后各版。)

宰特林格[Z(eitlinger), H.]和苏特兰[S(otheran), H. C.],《化学数学书目》(*Bibliotheca Chemico - Mathematica*, Sotheran and Co., London, 二卷, 1921)《一补》(*First Supplement*, 1932);《二补》(*Second Supplement*, 1937)。

主题索引

(索引中的页码为原书页码,见本书边码)

A

Abnormal properties of solutions, 溶液的反常性质, 335.
vapour densities, 反常的蒸气密度, 209, 255, 258, 329.
absorption of gases and vapours, 气体和蒸气的吸收, 270.
spectra, 吸收光谱, 376.
absorptiometer, 吸收比色计, 236.
acenaphthenes, 茴, 318.
acetamide, 乙酰胺, 269.
acetanilide, 见 anilides.
acetic acid, 醋酸(乙酸), 219, 226, 234, 241, 242, 244, 250—251, 253, 255, 265, 268, 275, 278—279, 284, 294.
acetic anhydride, 醋酸酐, 265, 270.
acetoacetic ester, 乙酰醋酸乙酯, 294, 310, 317, 319, 320.
acetone, 丙酮, 77, 217, 266, 271, 279, 280, 321.

acetonylacetone, 丙酮基丙酮, 320.
acetylacetone 乙酰丙酮, 320.
acetyl chloride, 乙酰氯, 270.
acetyl dibenzoylmethane, 乙酰二苯酰甲烷, 319.
acetylene, 乙炔, 232, 238, 284, 291, 294—295, 308, 351.
acetyl radical, 乙酰基 244, 265, 268, 271, 291, 294—295, 309.
acetyl theory, 乙酰基理论, 234, 254.
acid air, 酸性空气, 103, 113, 151.
acid anhydrides, 酸酐, 233, 270.
of phosphorus, 磷(酸酐), 106, 130.
salt, 盐, 150, 159.
universal, 万用酸, 89.
acid chlorides, 酰基氯, 270.
acide crayeux, 白垩酸, 132.
acidifying principle, 酸化要素, 132.
acidimetry, 酸量滴定法, 212, 226.
acids, 酸, 31, 39, 46—47, 55, 59,

60—61, 63—65, 76, 99,
130—131, 147—148, 150,
152, 156, 163, 177, 196, 219—
221, 225, 245, 259, 268—269,
279, 295, 317, 319, 321, 340,
341, 353.

Berzelius's theory, 柏尔采留斯的 ~ 理论, 196.

Davy's theory, 戴维的 ~ 理论, 213.

discovery of mineral, 无机 ~ 的发现, 39, 55.

descovery of organic, 有机 ~ 的发现, 109.

Dulong's theory, 杜隆的 ~ 理论, 213, 247.

Graham's theory, 格雷姆的 ~ 理论, 245.

Kolbe's theory, 柯尔伯的 ~ 理论, 278.

Lavoisier's theory, 拉瓦锡的 ~ 理论, 130, 156, 176, 196.

Liebig's theory, 李比希的 ~ 理论, 237, 245.

Williamson's theory 威廉姆逊的 ~ 理论, 265.

acidum pingue, 油状酸, 97.

acridin, 吲啶, 318.

acrolein, 丙烯醛, 310.

actinometer, 露光计, 236.

action of mass, 质量作用, 155, 323.

active mass, 有效质量, 326.

addition reaction, 加成反应, 253, 289, 320, 369.

adiaphorous spirit, 217, 233.

adipic acid, 己二酸, 269.

adsorption, 吸附, 246, 271, 339, 341.

aerial acid, 气酸, 99, 108.

aetherin, 以太林基, 228, 233, 234.

aethyl, 乙基, 233, 264.

affinity, 亲和力, 亲和性, 亲和势, 24, 53, 59, 63, 71, 83—84, 89, 148, 150, 157, 160, 177, 182, 192, 198, 201, 242, 303, 322, 324, 326, 328—329, 331, 336, 338, 340.

Bergman's theory, 贝格曼的 ~ 理论, 323.

Berthelot's theory, 贝泰罗的 ~ 理论, 328.

Berthollet's theory 贝尔托莱的 ~ 理论, 177, 323.

Berzelius's theory, 柏尔采留斯的 ~ 理论, 198, 201.

Boyle's theory, 波意耳的 ~ 理论, 71.

coefficients, ~ 系数, 326.

constant, ~ 常数, 340.

Davy's theory, 戴维的 ~ 理论, 191.

elective, 有择的 ~, 59, 84, 177, 322.

Geoffroy's theory, 日奥夫拉的 ~ 理论, 322.

Glauber's theory, 格劳伯的 ~ 理论, 58, 63.
 Guldberg and Waage's theory, 古德堡和瓦格的 ~ 理论, 325.
 Helmholtz's theory, 亥姆霍兹的 ~ 理论, 328.
 Mayow's theory, 梅猷的 ~ 理论, 84.
 tables, ~ 表, 148, 322.
 Thomsen's theory, 汤姆森的 ~ 理论, 328.
 units, 单位 ~, 288.
 van't Hoff's theory, 范特荷夫的 ~ 理论, 303, 329.
 aggregates, 聚集体, 165.
 agricultural chemistry, 农业化学, 230, 295.
 air, 空气, 13, 14, 52, 73, 78, 81, 92, 104—105, 113, 115, 125, 148, 150, 230, 295, 352.
 composition of, 空气的组成, 83, 93, 104, 115, 120, 150, 179, 351.
 pump, 抽气机, 66, 68, 147.
 purification of, by green plant, 绿色植物对空气的净化, 116, 149.
 aithalē, 烟, 25.
 albumins, 白朮, 312.
 alchemy, 炼金术, 炼丹术, 23, 27, 31, 33—34, 46, 62, 63, 67, 86, 88, 176, 284.
 alcohol, 乙醇, 酒精, 30, 32—33, 39, 44, 88, 149, 217, 220, 227, 240, 254, 261—263, 269, 284, 289, 295, 297, 316.
 constitution of, ~ 的组成, 233—234, 263, 271, 280, 290, 296.
 radicals, ~ 基, 275—276, 297.
 alcoholates, 醇化物, 271.
 alcohols, 醇类, 234.
 aldazines, 醛连氮类, 318.
 aldehyde ammonia, 醛氨, 317, 319.
 aldehydene, C_2H_3 基, 234.
 aldehydes, 醛类, 109, 149, 151, 234, 241, 266, 271, 279, 280, 295, 307, 310, 313, 353.
 aldol, 丁间醇醛, 2—羟基丁醛, 295.
 alembic, 蒸馏罐, 蒸馏釜, 24, 65.
 Alexandria, 亚历山大里亚, 19, 20, 22, 63, 284.
 aliphatic compounds, 脂肪族化合物; 290 nitro — compounds, 硝基化合物, 294, 313, 318.
 alixir, 灵丹, 23.
 alizarin, 茜素, 318.
 alkahest, (万用溶剂), 46.
 alkali metals, 碱金属, 182, 189, 212, 223.
 alkalimetry, 碱量滴定法, 226.
 alkaline air, 碱质空气, 116, 137, 151.
 alkaline earths, 碱土金属, 212.
 alkalis, 碱类, 30, 34, 47, 53, 59, 64, 76—77, 93, 95—96, 102,

131, 148, 150, 182.
 decomposition of, ~ 的分解, 182, 223.
 alkaloids, 生物碱, 220, 237, 270, 293, 318, 320.
 alkyl rosanilines, 烷基品红, 270.
 allantoin, 尿囊素, 177.
 allelotropic mixture, 稳变异构混合物, 320.
 alloys, 合金, 156, 341.
 allyl alcohol, 烷基醇, 270.
 alpha - particle, α - 粒子, 357, 377—378.
 alum, 明矾, 201.
 alumina, 矾土, 氧化铝, 147, 150, 184.
 aluminium, 铝, 238, 339.
 amalgams, 梅齐, 15, 156, 184.
 ambix, 蒸馏装置, 21, 24.
 americium, 镨, 379.
 amide radical, 酰胺基, 261.
 amides, 酰胺类, 232, 237.
 amines, 胺类, 261, 269, 270, 283, 295, 318.
 amino - acetic acid, 氨基醋酸, 甘氨酸, 312.
 amino - acids, 氨基酸, 237, 312.
 aminoazobenzene, 氨基偶氮苯, 281.
 amino - ethyl ether, 氨基乙醚, 320.
 ammines, 氨络物, 294.
 ammonia, 氨, 76, 84, 90, 96, 116, 134, 137, 148, 155, 177, 340.
 addition compounds, 加成化合物, 294.
 from nitric acid, 由硝酸制备, 232.
 salts 盐类, 228.
 synthesis, 合成, 341.
 type, 类型, 261, 262, 267, 270, 297.
 ammonium, 铵, 184, 262.
 amalgam, ~ 梅齐, 184.
 bicarbonate, 碳酸氢~, 96.
 carbamate, 氨基甲酸~, 96, 353.
 carbonate, 碳酸~, 96, 353.
 cyanate, 氰酸~, 221, 232, 238.
 ion, ~ 离子, 367.
 salts, ~ 盐, 367.
 sulphide, 硫化~, 47.
 amphoteric electrolytes, 两性电解质, 341.
 amygdalin, 扁桃甙, 238.
 amyl, 戊基, 276.
 alcohol, 戊醇, 270.
 analysis, 分析, 56, 61, 63, 76, 145, 147—148, 150, 153, 195, 213—214, 226, 236, 238, 270, 295, 315, 336, 353.
 organic, 有机~, 149, 213, 219, 230.
 anhydrides, 酐, 130, 196, 247, 252—254, 265—266.
 anilides, 酰替苯胺, 270.

aniline, 苯胺, 261, 270.
 dyes, ~ 染料, 270, 317.
 yellow, ~ 黄, 281.

animal chemistry, 动物化学, 177, 216, 230.
 heat, 动物(体)热, 81, 83, 133—134, 148.

anion, 阴离子, 194.

anisol, 茴香醚, 苯甲醚, 270.

anode, 阳极, 194.

anthocyanin, 花色甙, 花青甙, 312.

anthracene, 蒽, 226, 250, 269, 270, 293, 318.

anthraquinone, 蒽醌, 250, 269, 318, 320.

antimony, 锑, 6, 55, 59, 62—63, 81.
 hydride, ~ 的氢化物, 355.
 organic compound of, ~ 的有机化合物, 316.

antiphlogistic theory, 反燃素学说, 128, 134, 152, 177.

antipyrine, 安替比林, 320.

anu, 原子(小), 31.

aqua fortis, 硝酸, 50.
 regia, 王水, 39, 47.

Arabs, 阿拉伯人, 27, 63.

Aramaic, 阿拉米亚文, 27.

arc, 电弧, 190.

Archeus, “胃中精素”, 42.

argon, 氖, 142, 151, 365.

arguropoia, “造银”, 20.

aromatic compounds, 芳香族化合物, 290, 298, 307, 309, 316.

arsenates, 砷酸盐, 47, 104, 150—151, 202, 246, 271.

arsenic acid, 砷酸, 104, 151, 285.
 hydride, 砷化三氢, 109, 151.
 organic compounds of, 有机砷化合物, 236, 316.

arsenic and its compounds, 砷及其化合物, 29, 59, 63, 104, 109, 147, 149, 284.

arsenites, 亚砷酸盐, 109.

Arthasāstra, 《利论》, 30.

artificial camphor, 人造樟脑, 227.
 diamonds, 人造金刚石, 351, 354—355.
 elements, 人工元素, 378—379, 381.

gold, 人造金, 379.

mercury, 人造水银, 379.

minerals, 人造矿物, 339.

asem, 金银合金, 17.

Asia Minor, 小亚细亚, 8.

asparagine, 门冬酰胺, 177, 317.

asssaying, 试金, 56.

assimilation, 同化(作用), 116, 230, 321.

association of metals and planets, 金属与行星的联系, 22.
 of molecules, 分子的结合, 289.

Assyrians, 亚述人, 8, 10, 11.

astatine, 砹, 378.

astrology, 占星术, 22—23, 42.

asymmetry, 不对称(现象), 305, 315.

asymmetric carbon atom, 不对称碳原子, 305—306, 315.

Athens, 雅典人, 8.

atmosphere upper, 上层大气, 104, 150, 179.

atomic, 原子(的)

- bomb, ~ 弹, 379.
- disintegration, ~ 蜕变, 357, 378, 380.
- heat, ~ 热, 206, 213, 255, 258, 271.
- model, ~ 模型, 361.
- nucleus, ~ 核, 360, 364.
- numbers, ~ 序数, 345, 360, 380.
- structure, ~ 结构, 357.
- theory, ~ 理论, 157—158, 164, 166, 179, 200, 204, 212, 221.

Berzelius' s 柏尔采留斯的 ~, 195.

Boyle' s, 波意耳的 ~, 71, 145.

Dalton' s, 道尔顿的 ~, 158, 167f. 178.

Greek, 希腊的 ~, 164.

Higgins' s, 息金斯的 ~, 166.

Indian, 印度的 ~, 30.

Lemery' s, 莱梅里的 ~, 59, 64.

volume, ~ 体积, 338, 349, 355.

weights, ~ 量, 167, 178, 200, 212, 214, 255—256, 258, 261, 269, 270, , 342, 353, 355.

Berzelius' s, 柏尔采留斯的 ~, 205, 207, 211, 254, 261, 269.

Cannizzaro' s, 康尼查罗的 ~,

258, 271.

Dalton' s, 道尔顿的 ~, 172.

Dumas' s, 杜马的 ~, 240, 256.

Gerhardt' s, 热拉尔的 ~, 254, 256, 269, 270, 279, 287.

Laurent' s, 罗朗的 ~, 254.

Penny' s, 本尼的 ~, 214.

Prout' s, 普劳特的 ~, 210.

Richards' s, 理查兹的 ~, 342, 355.

standards, ~ 标准, 169, 207, 211, 342, 355.

Stas' s, 斯塔的 ~, 342, 353.

Thomson' s, 汤姆逊的 ~, 211, 214.

Turner' s, 特尔涅的 ~, 214.

atropine, 颠茄碱, 320.

attracting element, 吸引元素, 25.

attraction, 吸引力, 89, 93, 96, 130, 165—166.

atomicity, 原子价, 288.

atoms, 原子, 31, 59, 147, 164, 169, 209, 285.

arrangement of, ~ 的排列, 253, 267.

aurin, 金精, 玫红酸, 316.

aurora borealis, 北极光, 179.

autoxidation, 自动氧化, 341.

available energy, 可用能, 303, 328.

Avignon, 阿维农, 39.

axes of symmetry, 对称轴, 306.

azo - dyes, 偶氮染料, 281.

azote, 氮, 127, 149.

B

bacteriology, 细菌学, 315.
 Bactria, 巴克特里亚, 30.
 balance, 平衡, 天平, 46, 124, 152.
 balloon, 气球, 104.
 barium, 钡, 151, 184.
 peroxide, 过氧化~, 223.
 barred symbols, 带横的符号, 197, 256, 288.
 barya, 氧化钡, 109.
 barytes, 重晶石, 184.
 base, 碱类, 59, 87, 150, 152, 163, 196, 206, 220, 221, 321, 336, 340, 341.
 bases, organic, 有机碱, 261.
 basicity of acids, 酸的碱度, 247, 280.
 basic properties of water, 水的基本性质, 321.
 basic salts, 碱式盐, 150, 156.
 Basra, 巴斯拉, 29.
 Beckmann rearrangement, 贝克曼重排, 319.
 beehive oven, 蜂巢焦炉, 58.
 beet sugar, 甜菜糖, 150.
 bellows, 风箱, 32.
 bells, 钟, 55.
 benzalacetone, 苯叉丙酮, 319.
 benzaldazine, 苯连氮, 318.
 benzaldehyde, 苯甲醛, 232, 256, 271, 296.
 benzamide, 苯酰胺, 232, 296.
 benzazimide, 苯基重氮胺, 319.
 benzene, 苯, 193, 202, 212—213, 259, 284, 295, 313, 317, 369, 377.
 constitution of, ~ 的组成, 287, 290, 298, 320.
 formula, ~ 的结构式, 291, 294, 309, 317.
 benzene sulphonic acid, 苯磺酸, 213.
 benzil, 联苯酰, 269.
 benzoic acid, 苯甲酸, 213, 217, 232, 259, 271, 296.
 benzoylacetic acid, 苯酰醋酸, 320.
 benzoylacetic ester, 苯酰醋酸乙酯, 319.
 benzoyl chloride, 苯酰氯, 232, 242, 292, 296.
 cyanide, 苯酰氢, 232.
 radical, 苯酰基, 232, 237, 259, 296.
 benzyl alcohol, 苯醇, 256, 271.
 berberine, 小檗碱, 320.
 berkelium, 镆, 379.
 beryllia, 氧化铍, 184.
 beryllium, 铍, 177, 238.
 betaine, 甜菜碱, 320.
 beta - rays, β - 射线, 357, 378.
 bibliography, 书目, 364.
 bicarburet of hydrogen, 194.
 bile, 胆汁, 212, 230.
 of the serpent, 蛇~, 22.
 binary compounds, 二元化合物, 170.

bismuth, 钨, 55, 76.
 bitter almond oil, 苦杏仁油, 232.
 black manganese, 黑锰矿, 108.
 bleaching, 漂白, 155, 240, 251.
 blood, 血液, 50, 83, 121, 133, 148, 230.
 blowpipe, 吹管, 150, 213, 338.
 boiling – point method, 沸点法, 319.
 boiling – points, 沸点, 69, 145, 276, 316, 319, 333, 339.
 bonds, 键, 166, 289, 291, 361.
 bond strengths, 键的强度, 376.
 bone ash, 骨灰, 109, 151.
 oil, 骨油, 270.
 Book of Fires, 《火之书》, 40.
 boraces, 硼砂, 29.
 borax, 硼砂, 29.
 boric acid, 硼酸, 185.
 borneol, 冰片, 227, 284.
 boron, 硼, 185, 195, 212, 231, 238, 339.
 hydrides, ~ 的氢化物, 355.
 fluoride, 氟化~, 223.
 borrowing union, “借用合键”366.
 botarium, (烧瓶), 174.
 Bower manuscript, 鲍威手稿, 30.
 Boyle's Law, 波意耳定律, 72, 82—83, 145, 148, 166.
 brackets, 括号, 264, 279.
 brass, 黄铜, 8, 30, 33.
 brazolin, 巴西灵, 222, 320.
 Brethren of Purity, “纯正兄弟会”, 29.
 bridged rings, 桥环, 321.
 bromine, 溴, 214, 241, 251, 313.
 bronze, 青铜, 6, 30, 32, 33.
 brucine, 番木鳖碱, 220.
 Buddhism, 佛教, 31—32.
 Bunsen's apparatus, 本生的装置, 236, 238.
 butter of antimony, 三氯化锑, 59, 176. of arsenic, 三氯化砷, 59.
 butylene, 丁烯, 204, 212.
 butyric acid, 丁酸, 222.

C

cacodyl, 二甲胂基, 235—236, 238, 243, 274, 276, 285, 294, 297, 307.
 cacodylic acid, 二甲胂酸, 285.
 caesium, 铯, 236.
 caffeine, 咖啡碱, 311.
 Cairo, 开罗, 155.
 calcination, 煅烧, 焙烧, 23, 61—62, 65, 74—76, 81, 84, 88, 120, 125—126, 131, 148, 152.
 calcium, 钙, 184.
 calcium carbide, 碳化钙, 238.
 salts, 钙盐, 76.
 calculi, 结石, 53.
 californium, 钕, 379.
 caloric, 热, 火素, 88—89, 131, 147, 181.
 calorimeter, 量热器, 132.
 calorimetry 量热法, 量热学, 132.

calx, 烧渣, 65, 75, 84, 87—88,
 126, 128, 131, 136—137, 148,
 151—152.
 camphol, 龙脑, 284, 309, 320.
 camphor, 樟脑, 226, 284, 320—
 321.
 camphoric acid, 樟脑酸, 177, 321.
 camphor sulphonic acid, 樟脑磺酸,
 321.
 candle, burning of, 蜡烛的燃烧,
 48, 73, 81—82, 107, 118, 151,
 240.
 Cannizzaro's reaction, 康尼查罗反
 应, 256, 271.
 cannon, 炮, 33, 55.
 capacity of saturation, 饱和能力,
 203—204, 247.
 caproic acid, 己酸, 222.
 caput mortuum, 残余物, 78.
 Caraka, 阿拉迦, 30.
 carbazole, 咪唑, 318.
 carbides, 碳化物, 238, 351, 354.
 carbinols, 甲醇, 281.
 carbolic acid, 石炭酸, 苯酚, 250.
 carbon atom, 碳原子, 279, 289,
 290—291, 294, 304.
 asymmetric, 不对称~, 305,
 315.
 chloride, 氯化物, 243, 251, 274.
 determination, 碳的测定, 219.
 dioxide, 二氧化碳, 49, 90, 95,
 102, 109, 116, 126, 132.
 disulphide, 二硫化碳, 195, 274.
 monoxide, 一氧化碳, 49, 114,
 116, 142, 151, 291, 324, 352.
 perchloride, 全氯化碳, 193,
 212.
 tetrachloride, 四氯化碳, 274.
 valency, 碳的化合价, 279, 288,
 294, 298, 375.
 carbonates, 碳酸盐, 159.
 carbonic acid, 碳酸, 132, 266,
 278—280, 284.
 carbonic oxide, 一氧化碳, 266.
 carbonous acid, 碳酸, 132.
 carbonyl chloride, 碳酰氯, 光气,
 238.
 compounds, 碳基化合物, 319.
 group, 碳基, 268, 279, 310.
 radical, 碳基, 266, 288.
 carboxyl, 羧基, 279.
 carboxylic acid, 羧酸, 289.
 carburetted hydrogen, 矿坑气, 172,
 264.
 casein, 酪朊, 109, 151.
 caseous oxide, 氧化酪, 154, 177.
 cast iron, 铸铁, 32.
 catalytic action, 催化作用, 196,
 213, 230, 264—265, 289, 341.
 force, 催化力, 289, 330.
 hydrogenation, 催化氢化, 321.
 cathode, 阴极, 194.
 rays, ~射线, 340, 353, 357,
 379.
 cation, 阳离子, 194.
 caustic alkalis, 苛性碱, 36, 96.

causticity, 苛性, 97.
 cellulose, 纤维素, 226.
 central atom, 中心原子, 370.
 centre of symmetry, 对称中心, 306.
 centric formula for benzene, 苯的中心式, 309, 317.
 ceria, 钡土, 225.
 cerium, 钡, 178, 195, 212, 236.
 cetyl alcohol, 鲸蜡醇, 十六醇, 269.
 chain reactions, 链式反应, 338, 341.
 chalk, 白垩, 135.
 chalky acid, 白垩酸, 132.
 chaos, 混沌, 49.
 charcoal, 木炭, 78, 99, 113.
 chemeia, (化学), 20.
 chemical equilibrium, 化学平衡, 271, 323—324, 327, 329, 338—341.
 garden, 化学花园, 59.
 instinct, 化学直觉, 244.
 nomenclature, 化学命名法, 133, 174.
 notation, 化学记法, 174, 197, 201.
 papyri, 化学纸草, 17.
 proportions, 化学比例, 153, 195.
 theory of solution, 溶液化学理论, 354.
 types, 化学类型, 251,
 China, 中国, 30, 38, 63.
 chin tan, 金丹, 34.
 chloral, 氯醛, 234, 237, 241.
 chloracetic acid, 氯醋酸, 245, 251, 275.
 chloramine, 氯胺, 354.
 chlorates, 氯酸盐, 155, 177.
 chloric acid, 氯酸, 224.
 chlorides, 氯化物, 30, 59, 63, 186.
 chlorimetry, 氯量滴定法, 212.
 chlorine, 氯, 47, 109, 149, 155, 177, 185, 187, 212, 214, 240—242, 250—251, 360.
 dioxide, 二氧化~, 188.
 molecule, ~分子, 268, 366.
 monoxide, 一氧化~, 214.
 oxides, ~的氧化物, 212.
 radical, ~基, 268.
 chlorkohlenoxalsäure, “氯化碳草酸”, 244.
 chloroform, 氯仿, 234, 237, 240, 251.
 chlorophyll, 叶绿素, 321.
 chloropicrin, 氯化苦, 287.
 chlorosulphonic acid, 氯磺酸, 266, 271.
 chlorotoluene, 氯甲苯, 292.
 chromic acid, 铬酸, 206.
 chromium, 铬, 177—178.
 chromyl chloride 氯化铬, 214,
 chrusopoiia, 造金, 20.
 chrysulca, 硝酸, 50.
 chrysene, 茜, 269.

chutos arguros, 银水, 14.
 cinchonine, 辛可宁, 220.
 cinnabar, 硫砂, 辰砂, 16, 34, 160.
 cinnamic acid, 肉桂酸, 227, 317.
 aldehyde, 肉桂醛, 227.
 cinnamyl derivatives, 肉桂基衍生物, 269.
 citric acid, 柠檬酸, 109, 149, 281.
 Claisen condensation, 克莱生缩合, 319.
 classical period, 古典时期, 15.
 classification of the elements, 元素的分类, 132, 197, 343.
 of organic compounds, 有机化合物的分类, 258, 268—269.
 cis-trans-isomerism, 顺反异构, 306, 372.
 coal, 煤, 33.
 gas, ~ 气, 91.
 tar, ~ 焦油, 250.
 coal-mine explosions, 煤矿爆炸, 189.
 cobalt, 钴, 10.
 ammines, 氨络~, 294, 370—371.
 compounds, ~ 化合物, 370—371, 373.
 and nickel separation, ~ 镍分离, 235.
 cocaine, 古柯碱, 320.
 cohesion, 内聚(力), 157.
 coins, alchemical, 炼金家的硬币, 35.
 cold produced by evaporation, 蒸发致冷, 93.
 collidine, 可力丁, 270.
 colloidal, gold, 胶状金, 194.
 metals, 胶状金属, 340.
 silica, 硅胶, 271.
 colloids, 胶体, 194, 246, 271.
 colours, 颜色, 颜料, 76, 87, 321.
 ancient, 古代~, 189.
 Boyle on, 玻意耳论~, 76.
 four, 四~, 25.
 plant, 植物~, 310, 321.
 combination, 化合, 167, 169, 289.
 combining capacity, 化合能力, 288.
 power, 化合力, 285.
 proportions, 化合比例, 69, 153, 169, 212, 323.
 weights, 化合量, 195.
 combustible bodies, 可燃物体, 192.
 combustion, 燃烧, 48, 65, 73, 78, 80, 81, 125—126, 130, 138, 148, 198, 151—152, 189, 352.
 analysis, ~ 分析, 213, 219, 230, 269, 295.
 ladder, ~ 阶梯, 258.
 compensation of optical rotations, 旋光对消, 305.
 complete ionization, 完全电离, 336.
 complex compounds, 络合物, 316, 369.

components, 成分, 组成, 331.
 Compositiones ad Tingenda, 《上色法》, 40.
 compound, chemical, 化合物, 146, 156.
 compound atom, 复合原子, 169, 201.
 compound radicals, 复基, 212, 218, 225, 232—234, 236—237, 242—244, 248, 253, 259, 264, 268, 274—279, 281, 284—286, 289.
 compressibility, 可压缩性, 355.
 condensation, 缩合, 307, 310, 312—313, 317, 319.
 conduction of heat in liquid, 液体中的热传导, 179.
 conductivity, electrical, 电导, 99, 334.
 conjugated radicals, 偶合基, 268.
 conjugation, 偶合, 244, 275, 284.
 coniine, 毒芹碱, 318.
 Conrad synthesis, 康拉特合成, 317.
 consecutive, reactions, 连串反应, 235.
 conservation of energy, 能量守恒, 328.
 of matter, 物质守恒, 46, 70, 124.
 constant proportions, 定比例, 85, 153, 323.
 valency, 恒定化合价, 294.
 constitution, 结构, 成分, 275, 339.
 contact action, 接触作用, 213.
 potentials, 接触电势, 191, 198, 340.
 coordinate link, 配位键, 368, 373, 380.
 coordination compounds, 配位化合物, 221, 368—369, 370, 376, 380.
 number, 配位数, 371, 380.
 position, 配位, 371.
 copper, 铜, 2, 4, 46, 70, 76, 378.
 oxide in organic analysis, 有机分析中的氧化~, 221.
 sulphate, 硫酸~, 47.
 copperas, 绿矾, 40, 56.
 copulae, 偶合, 244, 279, 286.
 copulated compounds, 偶合化合物, 244, 253, 261, 279, 296.
 Cornwall, 康瓦尔, 6.
 corprossa, 绿矾, 40.
 corpuscles, 粒子, 70—71, 145, 353, 357.
 corpuscular theory, 微粒理论, 59, 64, 71, 147, 200.
 corrosive sublimate, 升汞, 59, 160, 176.
 cotarnine, 可他宁, 320.
 coumarin, 香豆素, 317.
 coumarone, 香豆酮, 317, 319.
 covalency, 共价, 366, 368.
 covalent linkages, 共价键, 380.
 cover names, 隐名, 22.
 cream of tartar, 酒石, 104, 176.

creatine, 肌酸, 223, 237, 318.
 creatinine, 肌酸酐, 237.
 creosote, 杂酚油, 250.
 crete, 克里特, 2.
 crimson, 鲜红色, 11.
 critical constants, 临界常数, 353—
 354, 389.
 croconic acid, 克酮酸, 214, 232.
 crotonaldehyde, 巴豆醛, 294.
 cryophorus, 冰凝器, 178.
 cryptopine, 隐品碱, 320.
 crystalline form, 结晶形, 202, 339.
 crystallisation, 结晶, 23, 340.
 crystalloids, 结晶体, 271.
 crystals, 晶体, 178, 338
 cupellation, 灰皿冶(试)金法, 34.
 cuprous chloride, 氯化亚铜, 76.
 oxide, 氧化亚铜, 153.
 curium, 镁, 379.
 cyamelide, 氰白, 319.
 cyanamines, 氰胺, 319.
 cyanic acid, 氰酸, 203, 232.
 esters, 氰酸酯, 261.
 cyanide, reduction to alcohol, 氰化物还原成乙醇, 280.
 synthesis, 氰化物的合成, 232,
 236.
 cyanides, 氰化物, 109, 225, 236,
 238.
 cyanogen, 氰, 212, 219, 224, 232,
 274.
 chloride, 氯化氰, 156, 256.
 compounds, ~ 化合物, 212.

cyanohydrin, 氰醇, 321.
 cyanuric acid, 氰尿酸, 247, 319.
 cyclohexane, 环己烷, 309.
 cystin, 胱氨酸, 178.

D

daphnin, 瑞香素, 177.
 dashed symbols, 带撇的符号, 266.
 dative bond, 配价键, 368, 380.
 definite proportions, 定比(例),
 130, 150, 153.
 deflection of alpha - particles, α 粒子的偏转, 360.
 d - functions, d - 函数, 376.
 degrees of freedom, 自由度, 331.
 deleterious air, 有毒空气, 128.
 Delhi pillar, 德里铁柱, 30.
 densities of gases, 气体密度,
 103, 209, 343.
 dephlogisticated air, 脱燃素空气,
 116, 118, 126, 129, 139, 151.
 muriatic acid, 脱燃素的盐酸,
 185.
 nitrous air, 脱燃素的亚硝空气,
 180.
 depression of freezing point, 冰点降低, 231.
 derived nucleus, 衍生核, 250.
 Descartes' corpuscular theory, 笛卡儿的微粒论, 59.
 desiccator, 干燥器, 213.
 determining element, 已定要素, 162.
 detonation wave, 爆炸波, 284, 295

deuterium, 氕, 360.
 dextrose, 葡萄糖, 311.
 diabetic sugar, 糖尿之糖, 223.
 diacetyl, 丁二酮, 317.
 diacetyl succinic ester, 二乙酰丁二酸乙酯, 320.
 dialysis, 渗析, 透析, 271.
 diamond, 金刚石, 189, 351, 354—355.
 diatomic alcohol, 二元醇, 282.
 element, 二价元素, 288.
 molecule, 双原子分子, 209.
 radical, 二价基, 262.
 diazoacetic ester, 重氮基醋酸乙酯, 318.
 diazo - compounds, 重氮化合物, 281, 294, 316, 318—319.
 diazonium salts, 重氮盐, 294.
 dibasic acids, 二元酸, 247, 265, 341.
 atom, 二价原子, 387.
 dibromindigo, 二溴靛蓝, 189.
 dibutlenes, 丁二烯, 316.
 dichloro - diethyl - sulphide, 芥子气, 二氯二乙硫醚, 321.
 dielectric constant, 介电常数, 341.
 diethylaniline, 二乙苯胺, 262.
 diffractions of electrons, 电子衍射, 374.
 diffusion, 扩散, 246, 270—271, 340.
 of gases, 气体~, 178.
 digestion, 消化, 53.
 digonal hybridization, 二角形杂化, 377.
 diketone formula for quinone, 醛的二酮式, 281, 317.
 diketones, 二酮, 319.
 dilution law, 稀释定律, 340.
 dimethylaniline, 二甲苯胺, 270.
 oxide, 氧化~, 319.
 dimethyl carbinol, 二甲甲醇, 281.
 glutaric acid, 二甲基戊二酸, 320.
 pyrone, 二甲基吡喃酮, 310.
 diminished nitrous air, 减少的亚硝空气, 113, 151.
 diphenyl, 联苯, 316, 377.
 diphenylamine, 联苯胺, 270.
 diphenyl iodonium hydroxide, 二苯碘化氢氧, 314.
 dipole, 偶极, 199.
 dipyrazole, 二吡唑, 319.
 directed valencies, 定向化合价, 374, 381.
 displacement law, 位移定律, 359.
 disruption of atomic nuclei, 原子核破裂, 378.
 dissociation, 离解, 255, 258, 313, 314, 328—329, 339, 341.
 electrolytic, 电离, 334—335, 339.
 dissolution, 溶解, 156.
 distillation, 蒸馏, 14, 16, 23, 30—31, 33, 58, 69.
 Diversarum Artium Schedula, 《百艺概要》, 40.

divine art, 神术, 20, 34, 63,
water, 圣水, 22.

donation of electrons, 电子的给予,
368, 373.

double atoms, 双原子, 197, 256,
288.

bond, 双键, 291, 320, 366.

carbon atom, 双碳原子, 278—
279.

decomposition, 复分解, 59, 160,
178, 253, 267—268, 289, 297.

molecules, 双分子, 254.

salts, 复盐, 200.

Drangiana, 德兰吉亚那, 6.

dross, 渣, 65.

drying tube, 干燥管, 102—103.

dualism, 二元学说, 195—196,
242, 269.

dualistic system, 二元理论, 195,
199, 212, 219, 221, 240, 242,
245, 269.

dudhā, 烟, 25.

duelech, 石, 53.

dyes, 染料, 10, 77, 150, 222, 270,
307, 317—318, 321.

dynamic equilibrium, 动态平衡,
271, 320.

isomerism, 动态异构现象, 310,
316, 320.

earth, 土, 13—14, 59, 182, 184.

earths, 土质, 85, 184.

échelle de combustion, 燃烧阶梯,
258.

ecgonine, 芽子碱, 320.

effervescence, 起泡作用, 54, 64,
95.

effusion, 隙透, 236, 271.

Egypt, 埃及, 1, 17, 20, 63, 153,
177, 307.

Egyptian blue, 埃及蓝, 10, 189.

eidos, 形状, 13.

elasticity, 弹性, 157.

Eleatic school, 埃利亚学派, 164.

elective affinity, 有择亲和势, 177.

electric arc, 电弧, 190.

electrical conductivity, 电导率, 99,
160, 192, 194, 319, 334, 340—
341.

discharge in gases, 气体放电,
357.

intensity, 电场强度, 99, 199.

quantity, 电量, 99, 199.

electric furnace, 电炉, 350, 354.

electricity, 电, 99, 110, 178, 182,
197, 355, 357.

identity of frictional and voltaic,
摩擦电和电池电全同, 178.

electrification by contact, 接触起
电, 191, 198—199.

electroaffinity, 电亲和性, 199.

electrochemical character, 电化学
特性, 199.

equivalent, 电化当量, 194.

function, 电化官能, 261, 315.

E

series, 电化序, 197, 199, 212.
 theories, Berzelius' s, 柏尔采留斯电化学说, 196, 212, 242, 261, 279, 285, 296.
 Davy' s, 戴维的电化学说, 190, 199, 212.
 Faraday' s, 法拉第的电化学说, 191, 194.
 electrochemistry, 电化学, 339, 341, 355.
 electrode potential, 电极电势, 200, 337, 340.
 electrolysis, 电解, 193—194, 199, 211—212, 247, 275, 294, 334—335.
 electrolyte, 电解质, 194.
 electrolytic dissociation, 电离, 321, 334—335, 339.
 hydrogen, 电解的氢, 275.
 solution pressure, 电解压, 340.
 electromagnetic induction, 电磁感应, 193.
 electromotive force, 电动势, 190, 303, 331, 337, 340.
 electron, 电子, 357, 362, 374.
 electron charge density, 电子电荷密度, 374.
 electronegative bodies, 电负性物体, 197, 199.
 elements, 电负性元素, 242, 261, 296.
 electronic orbits, 电子轨道, 362.
 shells, 电子壳层, 364.
 theory of valency, 化合价的电子论, 321, 354—355, 361, 366.
 electropositives bodies, 电正性物体, 197, 199.
 elements, 电正性元素, 370.
 electrosynthesis, 电合成(法), 275, 341.
 electrovalency, 电价, 366, 388.
 electrum, 金银合金, 17.
 element determined, 待定要素, 162.
 elements, 元素, 13, 30—32, 52, 62—63, 67, 70—71, 77, 147, 183.
 alchemical, 炼金家的~, 44, 51, 56, 63, 67, 85.
 Aristotle four, 亚里士多德四~, 13, 31, 67, 77.
 Boyle' s, 波意耳的~, 67, 70, 145.
 Chinese, 中国的~, 32.
 Helmont' s, 海尔孟的~, 51, 63.
 Indian, 印度的~, 31.
 Lavoisier' s, 拉瓦锡的~, 134.
 Paracelsus' s, 巴拉塞尔士的~, 43, 51, 56, 63.
 transmutation of, ~的蜕变, 23, 34.
 elevation of boiling point, 沸点升高, 333.
 elliptical orbits, 椭圆轨道, 362.
 eléxir, 灵丹, 23, 33, 41, 46.
 empirical formulae, 经验式, 258.

enantiomorphous configuration, 对映构型, 306.
 energy, 能, 89, 328.
 quantum, ~ 量子, 338, 361.
 enol form, 烯醇式, 310, 319—320.
 entropy, 熵, 338.
 enzymes, 酶素, 53, 230, 321.
 equations, 方程式, 197.
 of state, 物态方程, 339.
 Epsom salt, 泻盐, 176.
 equilibrium, 平衡, 271, 318, 323—324, 327, 329, 339—341.
 constant, ~ 常数, 304, 327, 329.
 equivalent conductivity, 当量电导率, 334.
 equivalents, 当量, 104, 150, 159, 163, 178, 194, 199, 208, 211, 214, 251, 253—256, 271, 279, 285, 287.
 essential oils, 精油, 309.
 esterification, 酯化, 213, 321, 325.
 esters, 酯, 109, 214, 218, 226, 233, 269, 325, 353.
 ethal, (鲸蜡醇), 269.
 ethane, 乙烷, 268, 275, 278, 297, 316.
 ether, 乙醚, 醚, 以太, 179, 212, 217, 220, 227, 243, 254, 262—263, 269, 271, 296—297.
 mixed, 混和醚, 264.
 of space, 空间的以太, 31, 271.
 “ether acétique”, (甲醛), 241.
 etherification, 酞化作用, 264.
 etherin theory, 以太林学说, 227, 234, 241, 269, 296.
 ethyl amine, 乙胺, 261.
 ethyl alcohol, 乙醇, 279.
 amyl aniline, 乙基戊基苯胺, 262.
 aniline, 乙替苯胺, 262.
 benzoyl acetate, 苯酰醋酸乙酯, 320.
 chloride, 氯乙烷 (乙基氯), 228.
 cyanide, 丙腈 (乙基氰), 275.
 hydride, 乙烷, 278, 316.
 nitrite, 亚硝酸乙酯, 313.
 radical, 乙基, 233—234, 237, 261, 264, 276, 279, 296.
 sulphuric acid, 乙基硫酸, 284.
 ethylene, 乙烯, 269, 284, 291, 377.
 bromide, 溴化 ~, 234.
 diamine, 乙二胺, 373.
 oxide, 环氧乙烷, 295.
 euchlorine, 氯及二氧化氯的混合物, 188.
 eudiometer, 量气管, 139.
 exclusion principle, 不相容原理, 363.
 expansion of gas by heat, 气体热膨胀, 178, 212, 223.
 of liquids, 液体热膨胀, 354.
 explosion analysis, 爆炸分析, 179.
 wave, 爆炸波, 284, 295, 352.
 explosions, 爆炸, 189, 283, 313, 324, 341, 352.

in mines, 煤矿爆炸, 189.
 explosives, 爆炸物, 283.

F
 factitious air, 人工空气, 72, 100.
 Faraday's laws of electrolysis, 法拉第电解定律, 194, 199.
 fats, 脂肪, 221, 230, 237.
 fatty acids, 脂肪酸, 222, 259, 265, 268, 275, 294.
 compounds, 脂肪族化合物, 290.
 earth, 油状土, 85.
 principle, 油状要素, 87.
 fermentation, 发酵, 30, 53, 89, 99, 230, 237, 300, 315.
 ferments, 酵素, 53.
 ferricyanides, 铁氰化物, 214, 371.
 ferrocyanogen compounds, 亚铁氰化物, 195, 213, 371.
 fertilizers, 肥料, 230, 237, 353.
 Feuerluft, 火空气, 105.
 filter paper, 滤纸, 236.
 filter pump, 滤泵, 236.
 filtration, 过滤, 23, 213.
 fire, 火, 13—14, 52, 71, 107, 131.
 air, ~ 空气, 105, 119.
 damp, 沼气, 189.
 matter of, ~ 质, 87—88, 131, 147.
 particles, ~ 质点, 62, 65, 75.
 ponderability of, 火的中称量性, 75, 131.
 principle, 火素, 87, 131.

fireworks, 焰火, 33.
 fission, 裂变, 379.
 Fittig's reaction, 费梯希反应, 316.
 five principles, 五要素, 59.
 fixed air, 固定空气(二氧化碳), 49, 90, 95—97, 102, 110, 116, 119, 150.
 ammoniac, 固定硝砂, 137.
 flame, 焰, 48, 61, 79, 86, 120, 173, 189, 212, 341, 352.
 colorations, 焰色, 76.
 fluor acid air, 氟酸空气, 116.
 fluoric acid, 氟酸, 188.
 fluorides, 氟化物, 355.
 fluorine, 氟, 188, 212, 350, 354.
 fluorspar, 萤石, 109, 188.
 fluosilicates, 氟硅酸盐, 353.
 fluostannates, 氟锡酸盐, 353.
 fluozirconates, 氟锆酸盐, 353.
 food of fire, “火的食料”, 149.
 foods, 食物, 230.
 formaldehyde, 甲醛, 270.
 formic acid, 甲酸, 251, 268, 279, 284.
 formulae, 式, 化学式, 175, 254, 255, 258.
 graphic, 图解式, 291, 294.
 structural, 结构式, 278, 289, 294.
 foul air, “浊空气”, 105, 118.
 four elements, 四元素, 13, 66, 77.
 types, 四类型, 269.
 four volume formulae, 四体积式, 254, 264.
 francium, 钇, 365, 378.

free energy, 自由能, 328.
 freezing mixtures, 冷冻混合物, 77, 148.
 points, 凝固点, 319, 331—333, 335, 340—341.
 fructose, 果糖, 311.
 fulminates, 雷酸盐, 229, 237, 287, 355.
 fulminating gold, 雷酸金, 74.
 fulminic acid, 雷酸, 203, 232, 287.
 fulvene, 富烯(甲叉茂), 320.
 fumaric acid, 延胡索酸, 294, 306.
 fundamental nucleus, 基本核, 250.
 furan, 呋喃, 313.
 furfurol, 棟醛, 313, 319.
 furnace, 炉, 63, 65.
 fusion of radical and type theories, 根基学说和类型论的熔合, 285.

G

gadolinium, 钆, 353.
 gall, 胆汁, 53—54.
 gallic acid, 槲酸, 109, 151.
 gallium, 镓, 348.
 gamma - rays, γ 射线, 357.
 galvanic cells, 伽伐尼电池(自发电池, 原电池), 331, 340.
 gas, 气体, 25, 48, 63, 72, 90, 100, 113, 132, 150, 329, 333, 339, 343, 352, 354.
 analysis, ~ 分析, 179, 236, 238.
 carbonum, 碳气, 49.

collection of, ~ 的收集, 72, 90, 101—102, 113f, 150—151.
 pingue, “油气”, 50, 90.
 sylvestre, “野气”, 48—49, 63, 90, 95, 97, 150.
 vital, “生气”, 50.
 gaseous equilibria, 气体平衡, 304, 314, 324, 329, 338—339.
 theory of solutions, 溶液的气体理论, 333, 351, 354.
 volumes, law of, 气体体积定律, 212.
 gases, expansion by heat, 气体的热膨胀, 178.
 physiological effects of, 气体的生理效应, 180.
 gastric juice, 胃液, 53.
 Gay - Lussac tower, 盖 - 吕萨克塔, 212, 226.
 gaz, 气体, 132.
 gechlortes Aether, “氯化乙醚”, 243.
 gepaarte Verbindungen, 偶合化合物, 244.
 geometrical isomerism, 几何异构现象, 306, 317, 372.
 Gerhardt's four types, 热拉尔的四类型, 266—267, 270, 298.
 theory of types, 热拉尔的类型论, 266.
 gilding, 镀金, 17.
 glass, 玻璃, 6, 8, 11, 31, 62, 64, 156.

Glauber's salt, 格劳伯盐, 59, 176.
 glaze, 糙, 5, 9, 11.
 glow of phosphorus, 磷的辉光, 77, 271.
 glucinum, “铬”(铍), 177.
 glutaconic acid, 戊烯二酸, 321.
 glutaric acid, 戊二酸, 317, 320.
 glycerin, 甘油, 109, 151, 218, 281, 284, 295.
 glycine, 甘氨酸, 312.
 glycocoll, 甘氨酸, 312, 317.
 glycol, 甘醇, 282, 295.
 glycollic esters, 乙醇酸酯, 318.
 gnosticism, 诺斯替教派, 19.
 gold, 黄金, 1, 2, 30, 70, 379.
 gold ruby glass, 金红玻璃, 62, 64.
 goniometer, 晶体测角计, 178.
 goodness of air, 空气的“好坏”, 105, 115, 119, 120, 151.
 Graham's law, 格雷姆定律, 246, 270.
 grape sugar, 葡萄糖, 154, 177, 223.
 graphic formulae, 图解式, 291.
 graphite, 石墨, 109, 151.
 gravity, 重力, 88, 157.
 Greek alchemy, 希腊炼金术, 20, 174.
 fire, 希腊火, 40.
 philosophy, 希腊哲学, 13.
 green matter, 绿色物质, 117.
 plants, purification of air by, 绿色植物对空气的纯化, 116, 151.
 Grignard reaction, 格林亚反应, 320.
 growth of plants, 植物的生长, 51, 72, 109, 116.
 guanidine, 腐, 319—320.
 gunpowder, 火药, 33, 38, 40, 50, 74, 81.

H

haematon, 正铁血红素, 214.
 haematoxylin, 苏木精, 222, 320.
 haemoglobin, 血红蛋白, 310.
 hafnium, 铌, 360.
 halogen, 卤素, 214, 261.
 harmaline, 哈梅灵, 320.
 harmine, 哈尔碱, 320.
 Harran, 哈兰, 30.
 Harrapā, 哈拉帕, 3.
 heat, 热, 85, 100, 107—108, 131.
 capacity of atoms, 原子 ~ 容, 206.
 of combustion, 燃烧 ~, 131—132, 327.
 of formation, 生成 ~, 131, 327.
 matter of, ~ 质, 88—89
 of neutralization, 中和 ~, 355.
 of reaction, 反应 ~, 131, 198, 271, 303, 327, 331, 337, 340.
 theories of, ~ 的理论, 99, 100, 107, 131, 151, 181.
 weightless, 无重量的 ~, 131, 136, 138.

helium, 氦, 339, 341, 354, 357, 364, 379.

hemihedral facets, 半面小面, 300, 315.

Henry's law, 亨利定律, 171.

hepar sulphuris, 硫酐, 105.

Hess's law, 盖斯定律, 327.

heterocyclic compounds, 杂环化合物, 293, 313.

heterogeneous equilibria, 多相平衡, 303, 330.

heteropolar compounds, 有极化合物, 341.

hexachloroethane, 六氯乙烷, 193, 275.

hexagon formula of benzene, 苯的六角式, 290, 294.

hexahydrobenzene, 环己烷, 309.

hexoses, 己糖, 316.

hidrogène, 氢, 146, 178.

high temperatures, 高温, 190, 318, 339, 341, 350.

vacua, 高真空, 341.

Hindu chemistry, 印度化学, 30, 63.

hippuric acid, 马尿酸, 237.

Hittites, 赫梯人, 8.

Hofmann reaction, 荷夫曼反应, 270.

homoiomeres, “种子”, 164.

homologous series, 同系列, 259, 269, 276.

homopolar compounds, 同系物, 340.

honeystone, 蜜蜡石, 178.

Hooke's law, 胡克定律, 78.

theory of combustion, 胡克的燃烧理论, 79—80, 148.

horn silver, 角银, 44, 160.

hulé, (亚里士多德的原始物质), 13.

humoral pathology, 体液病理学, 54.

humours, 体液, 15.

hung, (水银), 33.

hybridization, 杂化, 376—377, 381.

hydrazic acid, 氢酸, 213, 237, 247.

hydrylic acid, 羟基丙酸, 316.

hydrated oxides, 氢氧化物, 153, 271.

salts, 水合盐, 271.

hydrates, 水合物, 271.

hydrazine, 肼, 318, 354.

hydrazobenzene, 二苯肼, 270.

hydrazoic acid, 叠氮酸, 317—318, 354.

hydrazones, 脱, 310.

hydride of ethyl, 乙基的氢化物, 278.

hydrides, 氢化物, 223, 267, 321, 355.

hydrindene, 苛满, 320.

hydriodic acid, 氢碘酸, 223, 284, 295, 314.

hydrocarbon radicals, 羟基, 268, 276, 279, 285.

hydrocarbons, 碳氢化合物, 烃, 172, 179, 267, 276, 294—295, 307.
 combustions of, ~ 的燃烧, 179, 219.
 hydrocarbonous humour, 碳氢组成的体液, 134.
 hydrochloric acid, 氢氯酸, 47, 56—57, 90, 103, 113, 151.
 type, ~ 类型, 267.
 hydrochlorides, 盐酸化物, 262.
 hydrocyanic acid, 氢氰酸, 218, 284.
 hydrofluoric acid, 氢氟酸, 109, 151, 223, 353.
 hydrogen, 氢, 50, 73—74, 88, 90, 92, 102, 106, 116, 146—149, 178.
 absorption of, by metals, 金属对 ~ 的吸附, 246.
 bomb, ~ 弹, 379.
 disulphide, 二硫化 ~, 321.
 heavy, 重 ~, 360.
 molecule, ~ 分子, 268.
 nuclei, 见 protons.
 peroxide, 过氧化 ~, 198, 212, 223.
 persulphide, 多硫化氢, 109, 151, 156.
 radical, ~ 基, 268.
 sulphide, 硫化 ~, 109, 150—151.
 theory of acids, 酸的 ~ 理论, 213, 247.
 type, ~ 类型, 267.
 hydrolysis, 水解, 269, 275, 339—341.
 hydroquinone, 氢醌, 231, 238.
 hydroxides, 氢氧化物, 153, 156, 223.
 hydroxy - acids, 含氧酸, 317.
 hydroxy - hydrindene, 羟基茚满, 321.
 hydroxylamine, 羟胺, 313, 353 ~ 354.
 hygrometer, 湿度计, 179.
 hyperhydrides, 过氢化物, 250.
 hypochlorites, 次氯酸盐, 155, 177.
 hypochlorous acid, 次氯酸, 214.
 hyponitrites, 连二次硝酸盐, 353.
 hyponitrous acid, 连二次硝酸, 319.
 hypophosphorous acid, 次磷酸, 283.

I

Iatrochemistry, 医药化学, 41, 54, 63.
 ice calorimeter, 冰量热器, 130, 236.
 I ching, 易经, 32.
 igneo - aerial particles, 火气粒子, 81, 148.
 igneous corpuscles, 火粒子, 62, 65, 75, 126.
 ignis aqua, (硝酸), 46.
 ignition points, 燃点, 189, 313.

immunity, 免疫性, 340.
 imperfect gas, 非理想气体, 339.
 imponderable elements, 不可称重的要素, 131.
 inactive gases, 惰性气体, 354.
 molecule, 惰性分子, 305.
 incendiaries, 纵火剂, 40.
 indefinite proportions, 不定比例, 156, 177, 323.
 indene, 莺, 320.
 indestructibility of matter, 物质不灭性, 4, 46, 124, 152.
 indeterminacy, 测不准性, 165.
 India, 印度, 3, 30, 63.
 indicators, 指示剂, 76, 319.
 indigo, 龙胆蓝, 10, 223, 307—308, 317.
 white, 龙胆白, 223.
 indole, 吲哚, 317.
 indophenine reaction, 龙胆酚反应, 313.
 indophenols, 龙胆酚, 318.
 Indus Valley, 印度河谷, 3.
 inert gas, 惰性气体, 352, 361, 364.
 inflammable air, 可燃空气, 88, 90, 102, 116, 136, 139, 147, 150—151.
 earth, 可燃土质, 85, 148.
 radical, 可燃基, 259.
 substance, 可燃物, 105.
 inorganic chemistry, 无机化学, 231, 342, 350, 352, 355.
 compounds, structure of, 无机化合物的结构, 196, 247, 265, 285, 294, 362.
 types, 无机类型, 266.
 insolubility, 不溶性, 324.
 interfacial tension, 界面张力, 338.
 integral molecules, 整分子, 209.
 intermediate compound, 中间化合物, 289, 321.
 products, 中间产物, 325.
 inverse square law, 反平方定律, 99, 110.
 inversion of cane sugar, 蔗糖的转化, 324.
 iodates, 碘酸盐, 189, 224.
 iodine, 碘, 189.
 iodide, 碘化物, 47.
 iodine, 碘, 188, 212, 214, 224, 226, 241, 251, 313, 340.
 titration, ~量滴定法, 238.
 iodonium compounds, 碘𬭩化合物, 314, 318.
 iodoso compounds, 亚碘酰化合物, 314, 318.
 iodoxy compounds, 碘酰基化合物, 314, 318.
 ionic linkages, 离子键, 380.
 ionization of water, 水之电离, 336, 340.
 ions, 离子, 194, 324, 335—337, 339—340.
 iron, 铁, 5, 7, 30, 32, 76, 105.
 passive, 钝态~, 120.
 isatin, 龙胆红, 269, 308—309, 313.

isobutyric acid, 异丁酸, 316.
 isocyanates 异氰酸盐, 261, 295.
 isomerism, 同分异构现象, 196, 203, 213, 221, 226, 246, 292, 300, 319, 371—372.
 isomorphism, 同晶型现象, 202, 213, 226, 255, 353.
 isonitriles, 异腈, 270.
 isonitroso compounds, 肼化合物, 318.
 isophthalic acid, 间苯二酸, 316.
 isopropyl alcohol, 异丙醇, 281.
 isopyrazolone, 异吡唑啉, 320.
 isoquinoline, 异喹啉, 320.
 isotopies, 同位素, 353, 355, 357—359, 378, 380.

J

Jains, 耆那教, 31.
 Jahres-Bericht, 《年度报告》, 196.

K

kali, 苛性钾, 氧化钾, 29.
 Karlsruhe conference, 柯尔劳什会议, 256.
 Kassiterides, 卡西特里特群岛, 6.
 cassiteros, (锡), 6.
 kelp, 海藻灰, 188.
 kermes, 胭脂虫, 11.
 kerotakis, 升华装置, 21, 24.
 keto-enol tautomerism, 酮及烯醇互变异构, 319—321

keto-form, 酮式, 310, 319—320.
 ketonoes, 酮, 214, 271, 313.
 ketonic esters, 酮酯, 317, 319.
 kinetic theory, 分子运动学说, 72, 165.
 kingdoms of nature, 自然三界, 59, 64.
 Kolbe's reaction, 柯尔伯反应, 275.
 krypton, 氖, 365.
 kyanos, 钼, 5.

L

laboratory, 实验室, 98, 229.
 lactam, 内酰胺, 309.
 lactic acid, 乳酸, 109, 151, 305, 316—317.
 lactim, 内酰亚胺, 309.
 lactones, 内酯, 316—317, 320.
 ladder of combustion, 燃烧阶梯, 258.
 of Mithra 米斯拉之梯, 23.
 latent heat, 潜热, 95, 99, 131, 150, 327, 329.
 laevotartaric acid, 左旋酒石酸, 302, 305, 315.
 lanthanum, 镧, 365.
 lapis lazuli, 天青石, 7.
 Lavoisier's experiment, 拉瓦锡实验, 127.
 lead, 铅, 4, 7, 30, 84, 125, 149, 355, 357—358, 380.
 azide, 叠氮化~, 354.
 nitrate, 硝酸铅, 56.

lecithin, 卵磷脂, 320.
 leucine, 亮氨酸, 154, 177.
 Leyden papyrus, 莱顿纸草, 17, 63.
 Libavius's liquor, 李巴威乌斯液, 56, 185.
 Liber Ignium, 《火之书》, 40.
 Liebermann's reaction, 李别尔曼反应, 318.
 light, 光, 81, 88—89, 116, 135, 149.
 chemical action of, ~化反应, 109, 236, 238, 338, 352.
 matter of, ~质, 88—89, 131, 149.
 lime, 石灰, 95, 150, 184.
 limestone, 石灰石, 95, 97.
 limiting densities, 极限密度, 343.
 linking of atoms, 原子的键, 288, 294, 298.
 liquefaction of gases, 气体液化, 193, 212, 341.
 liquids, molecular weights of, 液体的相对分子质量, 354.
 thermal expansion of, 液体的热膨胀, 354.
 litharge, 密陀僧, 125.
 lithium, 锂, 213, 365, 378.
 liver of sulphur, 硫酐, 87—88, 105, 141, 176.
 lone pair, 独对(电子), 373.
 lopas, (蒸馏釜的底部), 24.
 low temperatures, 低温, 338—339, 341.

luna cornea 角银, 44.
 lunar caustic 硝酸银, 176.
 lungs, 肺, 83, 133.
 luteolin 木犀素, 223.
 lutetium, 镧, 365.
 lutidine, 卢剔啶, 270.

M

Magdeburg hemispheres, 马德堡半球, 68.
 magnesia, 镁氧, 93, 109, 150.
 magnesium, 镁, 184, 236, 339.
 ethyl halides, 卤乙基~, 320.
 magnetic rotatory power, 磁旋光率, 317.
 magnetism, 磁, 73.
 mahābhūtas, (五)大, 31.
 malachite, 孔雀石, 2.
 maleic acid, 马来酸, 306.
 malic acid, 苹果酸, 109, 151.
 malonic acid, 丙二酸, 294.
 manganese, 锰, 109, 151, 316.
 manganese acetate, 醋酸锰, 251.
 mannite, 甘露糖醇, 154, 177.
 mannose, 甘露糖, 311.
 manures, 肥料, 230, 237.
 Mappae Clavicula, 《食疗一角》, 40.
 marble, 大理石, 159.
 marcasite, 白铁矿, 29.
 marine acid, 海酸, 185.
 alkali, 海碱, 96.
 marsh gas, 沼气, 90, 158, 172, 179,

type, ~ 型, 251, 287, 294, 298.
 mass, 质量, 162.
 action, ~ 作用, 84, 155, 157, 177—178, 289, 322, 336, 338—341.
 mathematics, 数学, 161—162.
 matière ligneuse, 纤维素, 226.
 matter, 物质, 164.
 mauve, 苯胺紫, 317.
 maximum multiplicity, 极大相重性, 375.
 work, 极大功, 328, 337.
 meat extract, 肉萃, 223, 230, 237.
 mechanical equivalent of heat, 热功当量, 182.
 mixture, 机械混合物, 70.
 theory of heat, 热的动力论, 328.
 types, 机型, 251.
 meconic acid, 呲康酸, 247.
 medical chemistry, 医药化学, 41, 67, 216.
 mellitic acid, 苯六酸, 178, 238.
 melting point, 熔点, 222.
 menthol, 薄荷醇, 319.
 mephitic air, 碳气, 119, 126.
 mercurial earth, 水银土, 85.
 mercurius calcinatus perse, 水银烧渣, 75, 108, 117.
 mercury, 水银, 汞, 水星, 14, 16, 23, 29, 30—31, 33, 44, 47, 59, 62—63, 67, 70, 75, 85, 88, 176, 379.
 collection of gases over, 水银面上收集气体, 90, 102—103, 113—115, 150—151.
 compounds, 水银化合物, 156.
 cyanide, 氰化汞, 224.
 fulminates, 雷酸汞, 287, 354.
 oxide, 氧化汞, 108.
 nitrates, 硝酸汞, 156.
 system, 印度炼丹术, 31.
 trough, 水银槽, 115.
 mesitylene, 莱 (1, 3, 5 - 三甲基苯), 316.
 Mesopotamia, 美索不达米亚, 1, 30.
 mesotartaric acid, 内消旋酒石酸, 305, 315.
 metalepsy, 取代作用, 241.
 metal alkyls, 烷基金属, 320.
 metallic phosphorus, 金属磷, 340.
 meta - position, 间位, 292.
 metallo - organic compounds, 有机金属化合物, 236, 277.
 metals, 金属, 1, 11, 29, 30, 32, 60, 62—63, 65, 267.
 and planets, ~ 与行星, 23, 175.
 metallurgy, 冶金学, 339.
 metamerism, 位变异构, 204.
 meteorites, 陨石, 7.
 meteorology, 气象学, 179.
 methane, 甲烷, 50, 90, 189, 284.
 metaphosphoric acid, 偏磷酸, 246—247.
 methyl, 甲基, 261, 269, 297.

alcohol, 甲 醇, 217, 233, 269, 279, 284.
 amine, 甲 胺, 261.
 aniline, 甲 基 苯 胺, 270.
 β - butyl ketone, 甲 基 - β - 丁 基 甲 酮, 317.
 cyanide, 乙 脍, 275.
 ether, 甲 醚, 251.
 nitrate, 硝 酸 甲 酯, 227.
 oxide, 甲 基 氧, 243.
 radical, 甲 基, 233, 268, 275— 278, 316.
 salicylate, 水 杨 酸 甲 酯, 270.
 sulphonic acid, 甲 磺 酸, 294.
 methylenitan, (合 成 己 糖), 316.
 metric system, 米 制, 122.
 mica, 云 母, 31.
 microbiology, 微 生 物 学, 300.
 microcosmic salt, 磷 酸 氢 铵 钠, 53, 150, 154.
 mild alkali, 弱 性 碱, 150.
 mineral analysis, 矿 物 分 析, 178, 195, 232, 236.
 water, 矿 泉 水, 56, 148.
 minerals, 矿 物, 195, 201, 232, 338.
 classification of, ~ 的 分 类, 212.
 mining, 采 矿, 63.
 minium, (西班牙的)辰 砂, 16.
 Minoan culture, 米 诺 斯 文 明, 5.
 miraculous salt, 怪 盐, 57.
 mirror image, 镜 像, 273, 301, 305.
 mixed anhydrides, 混 合 酅, 265.
 ethers, 混 合 醚, 264—265.
 ketones, 混 合 酮, 271.
 radicals, 混 合 基, 276.
 types, 混 合 型, 266.
 mixtures, 混 合 物, 156.
 mobile equilibrium, 动 态 平 衡, 303, 320, 324.
 mobilities of ions, 离 子 浸 度, 334.
 mofette, “碳 气”, 128, 130.
 Mohenjo - daro, 摩 亨 卓 - 达 罗, 3.
 molecular architecture, 分 子 建 筑, 280.
 association, 分 子 缔 合, 289, 369, 380.
 compounds, 分 子 化 合 物, 289, 369, 380.
 depression of freezing point, 克 分 子 凝 固 点 降 低 常 数, 332.
 grouping, 分 子 团, 279.
 orbital, 分 子 轨 道, 376.
 refraction, 分 子 折 射, 316.
 theory, 分 子 理 论, 257.
 volume, 克 分 子 体 积, 339.
 weight, 相 对 分 子 质 量, 209, 253, 269, 319, 322—323, 340, 343, 354.
 weights of liquids, 液 体 的 相 对 分 子 质 量, 354.
 in solution, 溶 液 (中 测 定) 相 对 分 子 质 量, 319.
 molecule, 分 子, 166, 209, 240, 259.
 molecules of elementary gases, 气 体 元 素 的 分 子, 205, 209, 210, 213.

molybdenite, 辉钼矿, 151.
 molybdic acid, 钼酸, 151.
 molybdenum, 钼, 109, 149, 195, 213.
 monatomic alcohols, 一元醇, 282.
 element, 一价元素, 288.
 radicals, 一价基, 268.
 Mongol dynasty, 元朝, 33.
 monobasic acid, 一元酸, 254.
 monoclinic sulphur, 单斜硫, 213.
 mordants, 媒染剂, 11.
 morin, 桑色素, 223.
 morphine, 吗啡, 220.
 motion, 运动, 164.
 mould, 霉菌, 315.
 mucic acid, 黏酸, 109, 151.
 multiple bonds, 重键, 291, 309.
 proportions, 倍比例, 158, 166, 170, 178, 200, 214.
 types, 重型, 266.
 murexide, 骨螺紫, 109, 213.
 muriates, 盐酸盐, 186.
 muriatic acid, 盐酸, 185.
 ether, 盐酸醚, 228.
 radical, 盐酸基, 185.
 muscles, 肌肉, 83.
 mustard gas, 芥子气, 321.
 oil, 芥子油, 270.
 Mycenae, 迈西尼, 5.
 myrosin, 芥子素, 270.

N

naphthalene, 萘, 194, 250, 290, 293, 316, 321.
 naphthol, 萘酚, 317.
 naphthylamines, 萘胺, 319.
 narcotine, 那可汀, 320.
 natron, 苛性钠, 9.
 negative character, 负性特征, 261.
 groups, 负基, 319.
 weight, 负重量, 88.
 neon, 氖, 359, 365, 380.
 Neoplatonism, 新柏拉图主义, 19.
 nephētē, 蒸气, 24.
 nephelometer, 浊度计, 355.
 neptunium, 镉, 379.
 Nernst heat theorem, 能斯特热定理, 329, 339, 340.
 neutral salts, 中性盐, 150.
 Nestorians, 景教徒, 27.
 neutrality, law of, 中和定律, 162.
 neutralization, 中和, 159, 163.
 neutron, 中子, 364, 378—379.
 newer type theory, 新类型论, 278.
 nickel, 镍, 7, 8, 30.
 niobium, 钷, 353.
 nitramide, 硝酰胺, 320, 354.
 nitre, 硝石, 74, 79, 81, 116, 142.
 nitric acid, 硝酸, 39, 47, 74, 81, 84, 103—104, 107, 109, 119, 128, 140, 151, 261.
 anhydride, 硝酸酐, 265.
 oxide, 氧化氮, 72, 82, 92, 104, 113, 120, 121, 128, 140, 151, 170, 341, 366.

nitrides, 氮化物, 354.
 nitriles, 脂, 269.
 nitrite, 亚硝酸盐, 142.
 nitro - aerial particles, 硝气粒子, 81, 148.
 spirit, 硝气精, 81, 148.
 nitrobenzene, 硝基苯, 213, 319, 341.
 nitroethane, 硝基乙烷, 313.
 nitro - compounds, 硝基化合物, 268, 294, 312, 318.
 group, 硝基, 367.
 nitrogen, 氮, 104—105, 113, 120, 151, 177, 183, 319, 352—353, 355, 378.
 determination of, 氮的测定, 220—221, 269, 295.
 dioxide, 二氧化~, 109, 120, 151.
 iodide, 碘化~, 354.
 oxides, 氧化氮, 120, 151, 158, 179, 195, 212—213.
 pentoxide, 五氧化~, 265, 339.
 series, ~系列, 206.
 sulphide, 硫化氮, 355.
 trichloride, 三氯化氮, 188, 213.
 trioxide, 三氧化~, 212, 352.
 valency of, ~的化合价, 367, 375.
 nitrols, 硝脑, 318.
 nitronic acid, 氮酸, 313.
 nitrophenols, 硝基苯酚, 319.
 nitrosamines, 亚硝胺, 316.
 nitroso compounds, 亚硝基化合物, 318, 319.
 nitrosulphuric acid, 混酸, 120—121.
 nitrous acid, 亚硝酸, 109, 142, 167, 171.
 air, 亚硝空气, 79, 109, 119, 128, 140, 148, 151.
 ester, 亚硝酸酯, 313.
 oxide, 氧化亚氮, 113, 119, 120, 151, 180, 211.
 vapour, 亚硝蒸气, 113, 151.
 nomenclature, 命名法, 135, 152, 175, 249.
 non-ionic linkage, 非离子键, 350.
 notation, 记法, 174f., 197, 201, 243, 247, 322, 366, 371, 374.
 noyau, 核, 250.
 nuclear atom, 核型原子, 380.
 charge, 核电荷, 360.
 energy, 核能, 379.
 theory, 核理论, 250, 269.
 nuclei, 核, 250.
 nucleus, atomic, 原子核, 360.
 in coordination compounds, 配位化合物的核, 370.
 occlusion, 吸留, 271.
 octahedral configuration, 八面体构型, 372, 376.
 octaves, law of, 八音律, 345.
 octet of electrons, 电子八隅体, 361.

odd electron, 奇电子, 366, 369.
 molecule, 奇电子分子, 366, 369.
 offa alba, 53.
 Helmontii, 海尔孟丸, 53.
 oil, 油, 59, 219, 229, 240.
 of bitter almonds, 苦杏仁~, 232, 296.
 gas, ~气, 221.
 of vitriol, 硫~, 176.
 olefiant gas, 成油气, 158, 172, 179, 204, 219, 220, 228.
 oleic acid, 油酸, 222.
 olein, 油精, 222.
 onkoi, “原子的小集团”, 166.
 optical activity, 旋光性, 300, 305—307, 315, 355, 372—373, 380.
 orders of compound atoms, 复合原子序, 170, 201.
 organic acids, 有机酸, 109, 132, 218, 220, 245, 253.
 analysis, 有机分析, 152, 195, 270.
 bases, 有机碱, 220, 261.
 chemistry, 有机化学, 109, 212—214, 216, 229, 231, 237—238, 242, 295, 307, 310, 376.
 compounds, 有机化合物, 109, 151, 195, 212, 216, 219, 229, 232, 242, 254, 278.
 radicals, 有机基, 218, 225, 237.
 silicon compounds, 有机硅化合物, 317.
 organo-metallic compounds, 有机金属化合物, 276, 284, 294, 316.
 orichalcum, (黄铜), 8.
 orpiment, 雌黄, 59.
 orientation in benzene derivatives, 芳香衍生物的定位, 292, 317.
 ortho - compound, 邻位化合物, 292.
 effect, 邻位效应, 315.
 phosphate, 正磷酸盐, 246.
 quinones, 邻醌, 320.
 orthrin, 苯甲酰基(黎明), 232.
 oscillating linkages, 振动键, 310.
 osmosis, 渗透, 54, 120, 246, 271, 333.
 osmotic pressure, 渗透压, 333, 335, 337, 340.
 othyl, 乙酰基, 265, 266.
 oxalates, 草酸盐, 159, 214, 373.
 oxalic acid, 草酸, 109, 132, 151, 212, 218—219, 226, 232, 244, 275, 296.
 oxalyl diacetone, 草酰二酮, 317.
 oxamide, 草酰胺, 269.
 Oxford chemists, 牛津化学家, 65, 145.
 oxidation of phosphorus, 磷的氧化, 271.
 of radicals, 基的氧化, 280.
 oxides, 氧化物, 30, 128—129, 132, 153, 156, 177, 196, 200—201, 205—206, 354.
 oxigine principle, 氧素, 132.

oximes, 脱, 313, 318—319.
 oxonium salts, 钙盐, 310.
 oxyacid ions, 含氧酸离子, 366, 368.
 oxygen, 氧, 78, 83, 91, 105, 107,
 111, 116, 128—129, 131—
 132, 150—152, 171, 179, 182,
 196, 241, 378.
 discovery by Priestley, 普里斯特
 利发现 ~, 117.
 discovery by Scheele, 舍勒发
 现 ~, 107.
 theory of acids, 酸的 ~ 理论,
 156, 196.
 valencies, ~ 的化合价, 375.
 oxy-hydrogen blowpipe, 氢氧吹管,
 339.
 oxymuriatic acid, 氧盐酸, 155,
 177, 185—187.
 ozone, 臭氧, 77, 339.

P

paarlinge, 偶合, 244.
 pabulum ignis, “火的食料”, 149.
 p - electron, p - 电子, 375.
 pai t'ung, 白铜, 33.
 paktong, 33
 paper, 纸, 33.
 palladium, 钯, 178.
 pancreatin, 胰酶, 214.
 papyrus of Leyden, 莱顿纸草, 17,
 40, 63.
 of Stockholm, 斯德哥尔摩纸草,
 17, 40, 63.

parabanic acid, 仲班酸, 238.
 paraffins, 链烷烃, 316.
 paramagnetism of oxygen, 氧的顺磁
 性, 179.
 parūmanu, 原子(绝对小), 31.
 para-position, 对位, 292.
 partial pressures, law of, 分压定律,
 171, 174, 178.
 valencies, 余价, 320.
 partition of bases between acids, 碱
 在酸之间的分配, 340.
 passive iron, 钝态铁, 120.
 Pauli's principle, 泡利原理, 363—
 364.
 Pauling's theory of valency, 鲍林化
 合价理论, 369, 375.
 pearl ash, 珍珠灰, 102—103.
 pectin, 果胶, 177.
 pelican, (蒸馏瓶), 124.
 Pēn ts'ao Kang Mu, 《本草纲目》,
 33.
 periodic law, 周期律, 342, 348,
 354.
 periodic table, 周期表, 348—349,
 352, 354, 359, 360, 362, 380.
 periods, 周期, 349, 364.
 Perkin reaction, 普尔金反应, 317.
 peroxides, 过氧化物, 212, 223,
 238.
 pH, 氢离子浓度, 54.
 phase rule, 相律, 330, 339.
 phenanthrene, 菲, 316, 318, 339.
 phenol, 酚, 250, 307, 318, 355.

phenol-formaldehyde condensation products, 酚醛缩合产物, 321.

phenyl hydrazine, 苯肼, 310, 318—319.

phenyl hydroxylamine, 苯胲, 319.

phenyl isocyanate, 异氰酸苯酯, 270.

phenyl mustard oil, 苯基芥子油, 270.

phenyl nitromethane, 苯基硝基甲烷, 319.

phiale, (蒸馏罐的顶部), 24.

phlegm, 黏液, 59.

philosopher's stone, 哲人石, 23, 46.

phlogisticated air, 燃素化空气, 113, 118, 137, 141, 151.

nitre, 燃素化硝石, 142.

phlogistic period, 燃素时期, 148.

phlogiston, 燃素, 48, 50, 84—89, 102, 105, 107, 112, 120—121, 127, 131, 136—137, 139, 140, 147—149, 150—152, 178, 185.

in metals, 金属中的~, 160.

phloridzin, 根皮甙, 353.

Phoenicians, 腓尼基人, 6, 10.

phosgene, 光气, 238.

phosphates, 磷酸盐, 202, 246, 271.

phosphine, 磷化氢, 77, 178, 262.

phosphonium bases, 镔根, 262; iodide, 碘化𬭸, 189, 262.

phosphoric acid, 磷酸, 109, 130, 151, 203, 246.

phosphorous acid, 亚磷酸, 77, 283.

phosphorus, 磷, 62, 64, 74, 77, 87, 92, 106, 108—109, 119, 125, 148, 150, 152, 183, 238, 271, 340, 378.

acids of, ~酸, 213.

chlorides, 氯化~, 186.

glow of, ~的辉光, 77, 106, 271.

hydride 见 phosphine,

oxides, ~的氧化物, 212.

oxychlorides, ~酰氯, 295.

pentafluoride, 五氟化~, 353.

pentoxide, 五氧化二~, 126.

preparation of, ~的制备, 62, 238.

sulphides, 硫化~, 355.

tetroxide, 四氧化二~, 353.

trioxide, 三氧化二~, 353.

valency of, ~的化合价, 290.

phosphoryl fluoride, 磷酰氟, 353.

photochemistry, 光化学, 236, 238, 338, 341, 352.

photometer, 光度计, 236.

photosynthesis, 光合作用, 116, 151.

phthalic acid, 邻苯二酸, 250, 269, 293.

physical chemistry, 物理化学, 271, 284, 303, 318—319, 322, 338.

physico-chemical methods, 物理化学方法, 338, 340.

pi-bonds, π 键, 377.

picoline, 皮考啉, 270.
 picric acid, 苦味酸, 269.
 pimelic acid, 庚二酸, 269.
 pinacone, 频哪醇, 316.
 piperazine, 味嗪, 320.
 piperidine, 味啶, 270.
 piperine, 胡椒碱, 316.
 pitchblende, 沥青铀矿, 357.
 planets, 行星, 22, 29, 42, 175.
 platinum, 铂, 178, 339.
 chloride, 氯化~, 262.
 compounds, ~化合物, 371.
 planar configuration, 平面构型, 372, 376.
 plane of polarization, rotation of, 偏振面的旋转, 300, 302.
 of symmetry, 对称面, 306.
 plant ash, 草木灰, 77.
 plants, 植物, 92, 116.
 plenum, “充实”, 164.
 plutonium, 钚, 379.
 pneumata, “精气”, 23.
 pneumatic trough, 集气槽, 92, 102, 113—114.
 poisoning of catalysts, 催化剂中毒, 341.
 polar properties, 极性, 315.
 polarity, 极性, 197, 199, 243.
 polarized light, 偏(振)光, 300.
 particles, 极化粒子, 199.
 polonium, 钚, 357.
 polyatomic alcohols, 多元醇, 283, 295.
 radicals, 多原子基, 266, 282, 287.
 polybasic acids, 多元酸, 237, 247, 271.
 polyiodides, 多碘化合物, 341.
 polymerism, 聚合(现象), 204.
 polymethylenes, 聚甲烯, 320.
 polymorphism, 多晶型, 213.
 polypeptides, 多肽, 312, 318.
 porcelain, 瓷(器), 32, 150.
 positive electron, 正电子, 378, 381.
 rays, 阳极射线, 358, 380.
 potash, 钾碱, 31, 87, 96, 150, 159, 183.
 potassamide, 钾胺, 223.
 potassium, 钾, 183, 223, 365.
 bicarbonate, 碳酸氢~, 103.
 hydroxide, 氢氧化~, 223, 262.
 oxide, 氧化~, 223, 262.
 pottery, 陶器, 1, 8.
 prakriti, “自性”, 31.
 precipitate per se, “沉淀物”, 75, 117.
 red, “红色~”, 75, 117.
 precipitates, 沉淀, 60.
 preferential combustion, 优先燃烧, 179.
 primary actions, 第一步反应, 248.
 alcohols, 伯醇, 281, 316.
 matter, 原始物质, 31, 70—71, 213, 353.
 principal valency, 主价, 370.
 principe oxigine 氧素, 132.

principles 要素, 71.
 five, 五~, 59.
 of organic bodies, 有机体的~, 216.
 three, 三~, 44, 63, 67, 88.

prism formula, 棱柱式, 317.

probability of finding an electron, 发现一个电子的概率, 374.

protein, 苯甲酰基(破晓), 232.

propionic acid, 丙酸, 275, 278.

proportions, 比例, 85, 153, 205.

propyl alcohol, 丙醇, 282.

propylene, 丙烯, 179.

proteins, 蛋白质, 312, 318.

proton, 质子, 360, 364, 378—379, 381.

protopine, 原雅片碱(前陶品), 320.

protyle, 基本元素, 213, 353.

Prout's hypothesis, 普劳特假说, 210, 213—214, 342, 353.

proximate principles, 近似要素, 216.

prussian blue, 普鲁士蓝, 224.

prussiates, 氰化物, 225.

prussic acids, 氢氰酸, 109, 149, 151, 177, 224.

pseudo acids, 假酸, 319.

psimuthion, 铅白, 16.

pure air 纯粹空气, 119, 127, 131.

purine derivatives, 嘌呤衍生物, 311—312, 317—318.

purple of Tyre, 太尔紫, 10, 189.

pyrazole, 吡唑, 319.

pyrazoline, 吡唑啉, 318.

pyrene, 芘, 269, 319.

pyridine, 吡啶, 270, 293, 317, 319, 354.

pyrites, 黄铁矿, 34, 81.

pyrogallic acid, 焦棓酸, 109 151.

pyroligneous ether, 焦木醚, 233.

pyromucic acid, 焦黏酸, 151.

pyrones, 吡喃酮, 310, 320.

pyrophosphates, 焦磷酸盐, 246.

pyrophosphoric acid, 焦磷酸, 247.

pyrrole, 吡咯, 270, 313.

pyruvic acid, 丙酮酸, 213.

Q

quadrivalent carbon, 四价碳, 279, 288—289, 294, 298, 376.

oxygen, 四价氧, 310.

qualitative analysis, 定性分析, 56, 76, 214.

quantitative method, 定量方法, 46, 63, 91, 104, 124, 151—153, 179, 201, 342.

quantivalence, 化合价, 285.

quantum, energy, 能量子, 338, 361.

numbers, 量子数, 362—363, 376, 381.

theory, 量子理论, 338, 341, 361.

quartz apparatus, 石英装置, 355.

crystals, 石英晶体, 300.

quercitrin, 栲素, 222, 318.

quicklime, 生石灰, 93, 95—97.
 quinhydrone, 醛氢醌, 231.
 quinine, 奎宁, 220.
 quinoline, 喹啉, 270, 318.
 quinone-imines, 醛亚胺, 320.
 quinones, 醛, 231, 317, 320.
 quinonoid theory of colour, 颜色的
 醌型理论, 321.
 quintessence, 第五要素, 14.

R

racemic acid, 外消旋酒石酸, 203,
 213, 300, 305, 315.
 radicals, 基(团), 根, 218, 228,
 234, 238, 242, 248, 250, 254,
 259, 264, 268, 274, 278, 285,
 289, 295, 297, 332, 334.
 radical theory, 根基学说, 212,
 218, 225, 232—235, 243,
 268—269, 270, 274, 276, 285,
 296—297.
 radioactivity, 放射性, 354, 357,
 379.
 radium, 镭, 357, 358, 379.
 emanation, 镭射气, 354, 357.
 radon, 氡, 365.
 rare earths, 稀土元素, 352—354,
 365, 369.
 Rasarnava, 《味海》, 31.
 Rasaratnasamuccaya, 《味宝集论》,
 30.
 Rasasiddhi, “水银的知识”, 31.
 rate of reaction, 反应速率, 178, 324.

of solution, 溶解速率, 178,
 323—324.
 reaction, law of, 反应定律, 341.
 realgar, 雄黄, 175.
 rearrangement, 重排, 289.
 reciprocal proportions, 互比(例),
 159, 163.
 red lead, 铅丹, 61, 91, 127.
 precipitate 红色沉淀物(红色的
 氧化汞), 117, 127—128.
 reduction, 还原, 86, 151, 319, 341.
 reform of atom weights, 相对原子
 质量改正, 253, 256.
 refractive indices of gases, 气体的
 折射系数, 213.
 refractive power, 折射本领, 316,
 340.
 repulsion of atoms, 原子的排斥, 170.
 refractometer, 折射计, 178.
 residues, theory of, 渣余学说,
 253, 269, 285, 297.
 resin of copper, “铜树脂”, 76.
 resonance, 共振, 369, 380.
 hybrid, 共振杂化, 380.
 resolution of racemates, 外消旋混
 合物的解析, 301, 315, 321.
 respiration, 呼吸, 50, 81—83, 92,
 99, 109, 116, 118, 120—121,
 127, 133—134, 148, 151, 180.
 restricted rotation, 阻旋作用, 377.
 retene, 蒜烯, 319.
 reversed electrolysis, 可逆电解,
 336.

reversible reactions 见 equilibrium.
 rhamnetin, 鼠李醚, 318.
 rhenium, 铑, 360.
 Rhodes, 罗德斯, 8.
 rhodium, 铑, 178.
 rhodizonic acid, 玫棕酸, 214.
 Rig Veda, 《梨俱吠陀》, 30.
 ring compounds, 环状化合物, 298.
 rings, of carbon atoms, 碳原子环, 290—291.
 substitution in , 环上的取代, 292.
 rosaniline, 品红, 270, 318.
 Royal Institution, 皇家研究院, 181, 192.
 Society, 皇家学会, 66.
 rubidium, 铷, 236, 238, 365.
 rubber tubing, 橡皮管, 213.
 ruby glass, 金红玻璃, 62, 64.
 rust of metals, 金属锈, 30.

S

sacred art, “圣术”, 20.
 safety lamp, 安全灯, 189, 212.
 sal ammoniac, 硝砂, 29, 59.
 salicylic acid, 水杨酸, 278, 294.
 saligenin, 水杨甙, 317.
 sal mirabile, 怪盐, 57, 63.
 salt of eggs, 蛋盐, 29.
 of tartar, 酒石盐, 39, 47, 50, 217.
 saltpetre, 硝石, 29, 30, 33, 38, 79,

91, 122, 见 nitre.
 salts, 盐, 44, 47, 59, 60, 63—64, 70, 74, 76, 83, 85, 88, 150, 162—163, 178, 196, 200—201, 213, 245, 247, 323—326, 335—336, 340, 366.
 constitution of , ~ 的组成, 60, 162, 196, 247, 266, 332, 334.
 salubrious air, 适于卫生的空气, 127.
 Sāmkhya system, 数论派, 31.
 sand bath, 沙浴, 23.
 saponification, 皂化, 60, 218, 221, 237.
 sarcolactic acid, 肌乳酸, 213.
 sarcosine, 肌氨酸, 318.
 saturation, 饱和, 52, 161, 167, 198.
 scandium, 钆, 348.
 Scheele's green, 舍勒绿, 109.
 Schoolmen, 经院学者, 34.
 sealed tubes, reactions in, 密封管内的反应, 284, 295.
 sebacic acid, 壬二酸, 212.
 secondary actions, 第二次反应, 248.
 amines, 仲胺, 318.
 properties, 第二性的性质, 165.
 radicals, 次级基, 279.
 second law of thermodynamics, 热力学第二定律, 328, 339.
 seeds, 种子, 164—165.
 selenic acid, 硒酸, 213.
 selenium, 硒, 195, 212.

semicarbazide, 脲氨基, 320.
 semipermeable membranes, 半透膜, 333.
 shapes of particles, 粒子的形状, 59, 71.
 sharing electrons, 共享电子, 361, 380.
 Shu Ching, 《书经》, 32.
 Sidgwick's rule, 西奇威克规则, 368.
 sigma-bond, σ -键, 376.
 silent discharge, 无声放电, 295.
 silica, 硅石, 59, 60.
 silicates, 硅酸盐, 59, 341.
 silicon, 硅, 195, 212, 231, 238, 338, 378.
 carbide, 碳化~, 354.
 chloroform, ~氯仿, 238.
 compounds, ~化合物, 238, 317, 341.
 fluoride, 氟化~, 109, 116, 149.
 hydride, ~烷, 231, 238, 354—355.
 nitride, 四氮化三~, 238.
 silicotungstic acid, 硅钨酸, 343.
 silver, 银, 3, 7, 30, 46, 318, 355.
 chloride, 氯化银, 44, 76, 153.
 titrations, 银量滴定法, 212, 226.
 silvering mirrors, 银镜, 238.
 sliding scale, 计算尺, 178.
 smokes, 烟, 24.
 soap, 肥皂, 60, 176, 221.
 films, ~膜, 341.
 soda, 钠碱, 9, 29, 31, 88, 96, 150, 154, 183.
 water, 苏打水, 110.
 sodium, 钠, 184, 339.
 sulphate, 硫酸~, 57.
 solid solutions, 固溶体, 340.
 solubilities, 溶解度, 171, 179, 270.
 of gases, 气体的~, 171, 236.
 solubility product, 溶度积, 337, 340.
 soluble glass, 溶性玻璃, 59.
 tartar, 溶性酒石, 104.
 solution pressure, 溶解压, 337, 340.
 solutions, 溶液, 23, 156, 304, 319, 323, 329, 331, 333, 340, 347, 353—354.
 spagyrist, 炼金家和医药化学家, 69.
 Spain, 西班牙, 34, 63.
 specific gravity, 比重, 77, 148.
 heat, 比热容, 95, 99, 132, 150, 213, 295, 327, 338, 340—341.
 inductive capacity, 电容率, 介电常数, 193.
 spectra, 光谱, 178, 238, 361, 379.
 spectroscope, 光谱仪, 238.
 spectrum analysis, 光谱分析, 236, 352.
 spermaceti, 鲸蜡, 269.
 spirit of salts, 盐精, 57.
 spiritus nitro-aereus, 硝气精, 81.

sylvestre, “野精”, 48—50, 52, 63.
 spirits, 精, 23, 29, 59.
 spontaneous generation, 自然发生说, 315.
 stannic acid, 锡酸, 203.
 chloride, 氯化锡, 56, 63.
 starch, 淀粉, 219—220.
 Stassfurt potash deposits, 斯特斯弗特钾盐沉积物, 304.
 statistical considerations, 统计观念, 165.
 stearic acid, 硬脂酸, 222.
 stearin, 硬脂精, 222.
 steel, 钢, 8, 30.
 stereochemistry, 立体化学, 304, 317, 319, 321, 340, 355.
 of carbon compounds, 碳化合物的 ~, 278, 298.
 of in organic compounds, 无机化合物的 ~, 307, 372.
 of nitrogen, 氮的 ~, 319, 355.
 steric hindrance, 空间阻碍, 314, 318.
 stibnite, 辉锑矿, 55, 59.
 Stockholm papyrus 斯德哥尔摩纸草, 17, 63.
 stoicheia, 元素, 13.
 stoichiometry, 化学计量学, 162, 178.
 stone, 石, 53.
 strain theory, 张力学说, 309, 317, 320.
 strainless rings, 无张力环, 309.
 strengths of acids and bases, 酸碱强度, 60, 200.
 strontites, 氧化锶矿, 184.
 strontium, 锶, 159, 178, 184.
 structural formulae, 结构式, 289, 294, 316.
 structure, 结构, 204, 286, 316.
 strychnine, 马钱子碱, 220, 320.
 suberone, 环庚酮, 316.
 sublimation, 升华, 16, 23.
 suboxides, 低氧化物, 238.
 subsidiary valencies, 副价, 370, 373.
 substitution, 取代作用, 226, 240, 250—251, 253, 264, 269, 279, 296, 315.
 in radicals, 基的 ~, 279.
 of radicals in types, 类型中基的 ~, 268, 297.
 in side chain, 侧链的 ~, 292.
 succinic acid, 琥珀酸, 281.
 sugar, 糖, 30, 132, 150, 157, 219, 220.
 of lead, 铅糖, 77.
 sugars, 糖, 310, 318.
 sulphates, 硫酸盐, 30, 57, 159.
 sulphides, 硫化物, 153, 177, 355.
 sulphonic acids, 磺酸, 194, 353—354.
 sulphonium bases, 铌基, 270.
 sulpho-salts, 磺酸盐, 213.
 sulphovinic acid, 烃磺酸, 264.
 sulphur, 硫, 44, 59, 62—63, 67, 70,

73, 77, 81, 85, 87—88, 125, 183.
 chloride, 氯化 ~, 188, 214, 319.
 hexafluoride, 六氟化 ~, 368.
 dioxide, 二氧化 ~, 90, 103, 116, 151.
 valency of, ~ 的化合价, 368.
 sulphuretted hydrogen, 硫化氢, 109, 150, 156, 177.
 sulphureous particles, 硫素粒子, 81, 148.
 sulphuric acid, 硫酸, 40, 47, 55—56, 63, 77, 81, 87—88, 130, 212, 248, 265, 354, 367.
 sulphurous acid, 亚硫酸, 88, 131.
 vapours, 亚硫酸蒸气, 103.
 sulphur series, 硫系列, 206.
 sulphuryl chloride, 硫酰氯, 266.
 radical, 硫酰基, 265.
 Sumerians, 苏美尔人, 2.
 sungeneia, 亲和力, 24.
 supersaturation, 过饱和, 270.
 surface tension, 表面张力, 339, 354.
 swerve, 偏斜, 165.
 symbols, 符号, 22, 174f, 197, 247, 256, 322, 366.
 Berzelius' s 柏尔采留斯的 ~, 201, 212.
 Couper' s, 库柏的 ~, 289.
 Dalton' s, 道尔顿的 ~, 169, 176.
 Kolbe' s, 柯尔伯的 ~, 278—281.
 synthesis, 合成, 276, 284, 294—295, 317.
 of acetic acid, 醋酸的 ~, 294.
 of alcohol, 酒精的 ~, 284.
 of urea, 尿素的 ~, 232, 238.
 synthetic organic chemistry, 合成有机化学, 307, 310, 320.
 Syriac translations, 叙利亚的翻译, 27.

T

t' ai chi, 太极, 32.
 tables, affinity, 亲和性表, 150, 322.
 analysis, 分析化学的组表, 214.
 talaka, 云母上蜡, 31.
 tan, 丹, 33—34.
 tan sha, 丹砂, 34.
 tan matras, (五)唯, 31.
 tannic acid, 鞣酸, 247.
 tanning substance, 鞣质, 鞣物质, 318.
 Tantric system, 阴神崇拜教, 31.
 tao, 道, 33.
 taoism, 道教, 33.
 tar, 焦油, 58.
 tartar, 酒石, 42, 53.
 tartar emetic, 吐酒石, 44.
 tartaric acids, 酒石酸, 109, 151, 203, 213, 300, 305, 317.
 taurine, 牛磺酸, 214, 294.
 tautomerism, 互变异构, 253, 309, 313, 319—320.

technetium, 镧, 378.

technical treatises, 技术著作, 40

tellurium, 碲, 178, 213, 238, 352, 354.

 methyl, 甲基 ~, 238.

ternary compounds, 三元化合物, 170, 201.

terpenes, 蒽烯, 309, 317, 320—321.

terpined, 蒽烯醇, 320.

terra pinguis, “油状土”, 85, 148.

tertiary alcohols, 叔醇, 281, 294, 316.

 butyl alcohol, 叔丁醇, 281.

tetra-acetylene carboxylic acid, 四乙炔二羧酸, 309.

tetrachlorethylene, 四氯乙烯, 274.

tetrahedral configuration, 四面体构型, 291, 305, 372.

 hybridization, 四面体杂化, 376.

 model of carbon atom, 碳原子的四面体模型, 291, 305.

tetrazines, 四嗪, 318.

tetrazole, 四唑, 320.

thallium, 铊, 351, 353.

Thenard's blue, 泰纳尔蓝, 223.

thermochemistry, 热化学, 132, 284, 295, 327, 337, 353, 355.

thermodynamics, 热力学, 303, 328, 333, 337—338, 340.

thermometers, 温度计, 66, 148.

thiazole, 嘧唑, 319.

thioacetic acid, 硫代醋酸, 287.

thiocyanate titration, 硫氰酸盐滴定法, 318.

thionic acids, 硫逐酸, 354.

thiophene, 嘻吩, 313, 318.

thiophosphoryl fluoride, 硫代磷酰氟, 353.

thiosulphate, 硫代硫酸盐, 266.

third law of thermodynamics, 热力学第三定律, 338, 340.

Thomsen-Berthelot principle, 汤姆森 - 贝尔托莱原理, 337.

thorium, 钍, 195, 212, 357—358, 380.

three principles, 三要素, 44, 63, 89.

thymol, 百里酚, 319.

Tibet, 中国西藏, 31.

Tien Kong K'ai Wu, 《天工开物》, 33.

tin, 锡, 6, 30, 56, 74, 84, 86, 126, 152, 353.

 glass, “~玻璃”, 76.

 tetraethyl, 四乙基 ~, 270.

tincture, (改变颜色的药剂), 酣剂, 23, 42.

titanium, 钽, 178, 212.

titration, 滴定, 226.

Toledo, 托勒多, 34.

toluene, 甲苯, 292.

touchstone, 试金石, 17.

t'ou shi, 黄铜(输石), 33.

transfer of electrons, 电子转移, 380.

transition point, 转变点, 303, 340.

transitional elements, 过渡元素, 369.
 translations, 翻译, 33, 63.
 transmutations, 蜕变, 23, 25, 34, 36, 46, 56, 61, 63, 67, 86, 377, 381.
 transpiration, 蒸腾, 246, 271.
 transport number, 迁移数, 334, 340.
 transuranium elements, 超铀元素, 379, 381.
 tree experiment, (柳)树实验, 51, 63, 72.
 triads, 三素组, 344.
 tria prima, 三基, 44, 56, 63.
 tribasic acid, 三元酸, 247.
 alcohols, 三元醇, 283.
 trichloracetic acid, 三氯醋酸, 241—242, 244, 275, 296.
 trigonal hybridization, 正三角形杂化, 377.
 trimethylglutaric acids, 三甲基戊二酸, 320.
 trinitrophenol, 三硝基苯酚, 320.
 triphenylmethane, 三苯甲烷, 294.
 triple bonds, 三键, 291, 366, 380.
 point, 三相点, 339.
 tropic acid, 托品酸, 320.
 tropine, 茉菪碱, 320.
 Troy, 特洛伊, 5.
 tungsten, 钨, 109, 151, 353.
 tungstic acid, 钨酸, 151.
 turpentine, 松节油, 241, 284.
 two volume formulae, 二体积式, 253—255, 258, 264, 267, 269, 270, 297, 309.
 Tyndall phenomenon, 丁达尔现象, 194.
 types, 类型, 261, 266, 273, 294, 296—297.
 type theory, 类型论, 256, 261, 266, 270—271, 273, 278, 285, 287, 294, 296—297.
 combined with radical theory, ~与根基学说相结合, 268.
 types of chemical reactions, 化学反应的类型, 289.
 Tyrian purples, 太尔紫, 189.
 tyrosine, 酪氨酸, 316.

U

ultimate particles, 基本粒子, 167, 171.
 unitary theory, 一元学说, 258, 267, 270, 296.
 universal acid, 万用酸, 88.
 matter, 普遍物质, 13, 166.
 solvent, 万用溶剂, 46.
 universe, 宇宙, 340.
 unsaturated carboxylic acids, 不饱和羧酸, 309, 317.
 compounds, 不饱和化合物, 291.
 Upanishades, 《奥义书》, 35.
 uqnu, (蓝玻璃), 10.
 uranium, 铀, 178, 357—358, 365, 378, 381.

urea, 尿素, 150, 154, 221, 232, 238.

uric acid, 尿酸, 109, 149, 151, 213, 237, 307, 311.

urine analysis, 尿分析, 213.

urinous spirit, 尿精, 77.

V

vacuum, 真空, 48, 虚空, 164.

jacketed system, ~套容器, 341.

Vaisesika system, 胜论派, 31.

valence, 258, 见 valency.

valency, 化合价, 273, 284—285, 287, 294, 297—298, 316, 320—321, 341, 354—355, 362.

bond formation, 价键的形成, 374.

bonds, 价键, 166, 178, 289, 362.

of carbon, 碳的 ~, 288, 290, 375.

constant, 常 ~, 294.

electrons, 价电子, 365, 369.

of nitrogen, 氮的 ~, 367.

varying, 变价, 285, 369, 370.

valeric acid, 戊酸, 222.

valyl, 丁基, 276.

vanadium, 钒, 195, 212, 352.

vapour density, 蒸气密度, 179, 204, 209, 227, 233, 237, 240, 254, 257, 269, 270, 276, 313, 318, 329, 353—354.

pressure, 蒸气压, 178, 333, 340.

vapours, 蒸气, 24.

variable properties, 可变性质, 156, 323.

valency, 可变化合价, 290, 294.

Vedas, 《吠陀》, 30.

vegetable alkali, 植物碱, 96.

chemistry, 植物化学, 216, 230, 232.

velocity of reaction, 反应速度, 284, 295, 303, 318, 323—324, 340.

verdorbene Luft, 浊空气, 105.

vibration theory of fermentation and decay, 发酵和腐败的振动学说, 230, 237.

vinyl acetic acid, 乙烯基醋酸, 317.

ether, 乙烯醚, 317.

viscosities, 粘度, 271, 340, 354.

vital air, “生命空气”, 131.

force, 生命力, 221.

spirit, 生气精, 50, 54.

vitreous earth, 玻璃状土, 85.

vitriolated tartar, 硫酸酒石, 84.

vitriolic acid, 硫酸, 131.

air, 硫酸空气, 116, 151.

vitriols, 硫酸, 29, 47.

vitrum, “靛蓝染料”, 10.

volatile alkali, 挥发性碱, 76, 96.

nitre, 挥发, 79.

sulphurous acid, 挥发性亚硫酸, 131.

volatility effect on reactions, 反应的

挥发效应, 84, 148, 157, 323—324.
 voltaic pile, 电堆, 181, 271.
 volume diagrams, 体积图, 210.
 method, 容量方法, 340.
 theory, 体积理论, 204.
 volumes, law of, 体积定律, 204, 209, 212, 223.
 volumetric analysis, 容量分析, 212.
 vortices, 涡旋漏斗, 73.

W

Walden inversion, 瓦耳登转化作用, 318.
 wall effect, 器壁效应, 313, 338.
 wash bottle, 洗瓶, 213.
 water, 水, 13—14, 51, 59, 63, 104, 149, 151—152, 279.
 basic, ~ 与碱度, 246—247.
 bath, ~ 浴, 23, 213.
 composition of, ~ 的组成, 104, 136—140, 145—147, 151—152.
 controversy, ~ 的争论, 142—145.
 conversion into earth, ~ 转变为土, 51—52, 72, 125, 152.
 -gas equilibrium, ~ 煤气平衡, 324, 339.
 glass, ~ 玻璃, 52.
 influence on chemical change, ~ 对化学变化的影响, 352.

pure, 纯~, 336.
 type, ~ 型, 255, 261—262, 267, 269, 271, 297.
 wave equation, 波动方程, 374, 376.
 function, 波函数, 376.
 mechanics, 波动力学, 374, 381.
 -nature of electron, 电子的波动性, 374, 381.
 wax, 蜡, 240.
 waxing of mica, 云母上蜡, 31.
 weak bases 弱碱, 341.
 white lead, 铅白, 16.
 wood, distillation of, 木材的蒸馏, 52, 58—59, 217, 233.
 non-inflammable, 不可燃的木材, 226.
 spirit 木精, 59, 148, 217, 233, 269, 272.
 tar, 木焦油, 250.
 wool fat, 羊毛脂, 222.
 wootz, 印度钢铁, 30.
 worn particles, 老朽粒子, 166.
 wu hsing, 五行, 32.

X

X-rays, X射线, 292, 360.
 xenon, 氙, 365.
 xerion, “灵丹”, 23.
 xylene, 二甲苯, 292.

Y

yang, 阳, 32, 34.

yin, 阴, 32, 34.

Yoga system, 瑜伽哲学, 34.

ytterbium, 镝, 353.

Z

zinc, 锌, 8, 30, 33, 44, 56, 87, 150.

alkyls, 烷基~, 294.

ethyl, 乙基~, 277.

methyl, 甲基~, 277.

oxide, 氧化~, 59.

zirconium, 镍, 178, 184, 213.



人名索引

(索引中的页码为原书页码,见本书边码)

A

Abderhalden, 阿布德哈尔顿, 318.
Abegg, 阿贝格, 341.
Agricola, 阿格利柯拉, 55, 63.
Albert Prince, 阿尔伯特公爵, 260.
Albertus Magnus, 阿尔伯特(大哲), 29, 34, 36, 50, 63, 322.
Albiruni, 阿尔比鲁尼, 31.
Alexander the Great, 亚历山大大帝, 19, 30.
Amara, 阿马拉, 30.
Ampère, 安培, 188, 208, 214.
Anaxagoras, 阿那克萨哥拉, 15, 164.
Anaximenes, 阿那克西米尼, 13.
Anderson, 安得逊, 270, 379.
Anderson, Thomas, 安得逊, 托马斯, 36.
Andrews, 安德鲁, 328, 339, 354.
Aquinas, Thomas, 托马斯·阿奎那, 36.

Arago, 阿拉哥, 145.
Arfvedson, 阿尔维德森, 213.
Aristotle, 亚里士多德, 13, 23, 29, 36, 48, 51, 67, 164, 165.
Armstrong, 阿姆斯强, 309, 321, 336.
Arnald of Villanova, 威兰诺瓦的阿那德, 39.
Arrhenius, 阿累尼乌斯, 304, 334—336, 340.
Asklepiades, 阿斯克莱皮雅德, 166.
Aston, 阿斯通, 360, 380.
Avicenna, 阿维森那, 28, 29, 36, 39, 41, 44, 63.
Avogadro, 阿伏加德罗, 205, 208, 213, 225—227, 233, 271, 329, 343.

B

Bacon, F., 培根(弗朗西斯), 100.
Bacon, R., 培根(罗吉尔), 34, 37, 63.

Baeyer, 拜尔, 230, 305, 307—310, 312—313, 317, 320.

Bainbridge, 贝恩布瑞治, 379.

Baker, 贝克尔, 352.

Balard, 巴拉尔, 214, 300.

Bamberger, 巴姆别尔格, 319.

Banks, Sir J., 邦克斯爵士, 143.

Barbier, 巴比埃, 320.

Basil Valentine, 巴希尔·伐仑丁, 55, 63.

Baudon, 包敦, 122.

Baumé, 包梅, 88, 323.

Bayen, 贝岩, 128.

Beccaria, 贝卡里亚, 126.

Becher, 贝克, 75, 77, 85—86, 146, 148.

Beckmann, 贝克曼, 319, 333.

Becquerel, 贝克勒尔, 357, 379.

Beddoes, 贝都斯, 180.

Béguin, 贝贡, 47.

Bemmelen, van, 范·柏梅林, 330.

Bémont, 贝孟, 357.

Béraut, 贝楼, 149.

Bergman, 贝格曼, 99, 104, 147, 149, 150, 153, 160, 177, 323.

Berthelot, 贝泰罗, 281, 283, 295, 325, 328.

Berthollet, 贝尔托莱, 83, 134, 150, 152, 154, 157, 163, 174, 177, 180, 185—186, 192, 223, 323—324, 326—328.

Berzelius, 柏尔采留斯, 128, 157, 160, 175, 177—178, 184, 191, 194, 195—207, 209—211, 212, 213—214, 216, 219—223, 225, 228, 230, 232—238, 240, 242—248, 250, 253—255, 261, 263, 269, 273—276, 279, 294—297, 323, 352.

Biot, 毕奥, 249, 300—302.

Biringuccio, 毕林古乔, 55.

Black, 布莱克, 90, 91, 93, 100, 102, 104, 110, 124, 130, 133, 147—149, 150, 152, 177.

Blackett, 布喇开, 378.

Blagden, 布雷顿, 141, 143—145.

Blaise de Vigenère, 布莱斯·德·维热内尔, 217.

Blomstrand, 布隆姆施特兰, 294, 370.

Bodenstein, 包登斯坦, 249.

Bodländer, 波德兰德, 352.

Boë, de le, 见 Sylvius.

Boerhaave, 波尔哈维, 41, 44, 53, 75, 88, 146, 149.

Bohr, 波尔, 361, 362, 369, 380.

Bolos the Democritus 博乐·德谟克利特, 25.

Boniface VIII, 普尼法八世, 39.

Born, 波恩, 374.

Borrichius, 包里球, 341.

Bosch, 波什, 341.

Boullay, 布莱, 226, 228, 269, 296.

Boulton, 波尔顿, 143.

Boyle, 波意耳, 13, 44, 46, 62, 65, 66, 78—80, 83—85, 90, 91,

100, 102, 104, 113, , 124, 125, 126, 145, 147, 149, 164, 166, 217, 233, 322—323.

Braconnot, 布拉孔诺, 222.

Brand, 布兰德, 62.

Brande, 白兰德, 192.

Brauner, 勃龙那, 350, 354.

Bredig, 布莱迪什, 340.

Brodie, 布洛第, 198.

Broglie, de, 德·布洛依, 374, 381.

Bronsted, 布朗施泰德, 321.

Brougham, Lord, 普劳汉姆勋爵, 97.

Brown, Crum, 布朗, 克隆姆, 291, 294.

Brownrigg, 布朗瑞克, 113.

Brühl, 布律尔, 316.

Bucquet, 布凯, 142.

Buff, 布夫, 238.

Bunsen, 本生, 236, 238, 242, 274, 276, 294, 297, 307, 312, 324, 338, 352.

Bury, 布里, 369.

Butlerow, 布特列洛夫, 281, 316.

Caro, 卡罗, 318.

Carnot, 卡诺, 328.

Carrière, 卡利埃尔, 230.

Cavendish, 卡文迪许, 88, 90, 99, 110, 113—115, 120, 123, 128, 136—138, 143—146, 148, 150, 152, 159.

Caventou, 卡芳杜, 220.

Celsus, 塞尔苏, 23.

Chaptal, 夏比塔, 128, 177.

Chardenon, 查登农, 88.

Charles, II, 查理二世, 66.

Chaucer, 乔叟, 34.

Chérubin d' Orléans, 谢吕宾·德·奥尔良, 75.

Chevreul, 谢福瑞, 221, 223, 237, 256, 269.

Chumes, 朱梅斯, 25.

Claison, 克莱生, 127.

Clapeyron, 克拉珀龙, 329.

Clausius, 克劳修斯, 329.

Cloëz, 克乐厄, 266.

Coindet, 孔代, 226.

Colin, 哥林, 228.

Collie, 科里, 310.

Condorcet, 孔多塞, 131.

Conrad, 康拉德, 317.

Coster, 考思塔, 360.

Couper, 库柏, 289, 290, 294.

Courtois 古特瓦, 188.

Cranz, 克朗兹, 97.

Crawford, 克劳福德, 178.

Crell, 克瑞尔, 145.

C

Cadet, 卡代, 236.

Cahours, 卡胡尔, 262, 270, 292.

Cannizzaro, 康尼查罗, 213, 255, 256, 258, 271, 329, 345.

Canton, 康东, 110.

Caraka, 阁罗迦, 30.

Cardan, 卡尔丹, 74.

Croll, 克洛尔, 44, 176.
 Crookes, 克鲁克斯, 351, 353, 357.
 Cullen, 科兰, 93.
 Curie, I., 居里(伊林娜), 378.
 Curie P. and Mme, (彼埃尔.)居里
 和居里夫人, 357, 364.
 Curtius, 库尔梯斯, 357, 364.
 Cuvier, 居维叶, 188.

D

Dale, 代尔, 316.
 Dalton, 道尔顿, 115, 157—159,
 167, 178, 200, 204—205, 209,
 212, 219—220, 253.
 Daniell, 丹尼尔, 247—248.
 Davy, H., 戴维(汉弗里), 129,
 130, 180, 182, 192—193, 196,
 198—199, 201, 211, 212, 223,
 237, 247—248, 350.
 Davy, 戴维(约翰), 232, 238.
 Debray, 德布莱, 329, 339.
 Debye, 德拜, 336, 338.
 De Candolle, 德·康多尔, 226.
 Delafosse, 德拉弗斯, 300.
 De la Métherie, 德·拉·梅忒里,
 209.
 De Luc, 德·吕克, 143.
 De la Rive, 德·拉·里夫, 226.
 Demokritus, 德谟克利特, 175—176.
 Descartes, 笛卡儿, 59, 72—73,
 166.
 Deville, 德维耶, 265, 328—329,
 339.

Dewar, 杜瓦, 293, 341.
 Diocletian, 戴克利先, 20.
 Dioskurides, 狄奥斯库瑞德, 16.
 Divers, 迪魏斯, 353.
 Dixon, 狄克松, 284, 324, 352.
 Döbereiner, 多伯临纳, 221, 313,
 343.
 Dorn, E., 道恩(恩斯特), 357.
 Dorn, G., 道恩(盖尔哈德), 44.
 Duhamel de Monceau, 杜哈美·德·
 蒙梭, 96, 150.
 Dulong, 杜隆, 188, 206, 213, 237,
 247, 271.
 Dumas, 杜马, 179, 209—211, 221,
 226, 228, 233—234, 240—
 244, 248, 250, 251, 253—254,
 256, 259, 261, 263—264, 269,
 275, 278, 286, 287, 293, 295—
 296, 300, 307, 342—344, 353.
 Duppa, 杜巴, 294, 317.

E

Eglint, 艾林, 86.
 Einstein, 爱因斯坦, 338.
 Eller, 艾勒, 149.
 Emmerling, 爱默林, 307.
 Empedokles, 恩培多克勒, 13.
 Eötvös, 艾特维什, 354.
 Epikouros, 伊壁鸠鲁, 165.
 Erlenmeyer, 艾伦迈耶尔, 291,
 293—294, 316.
 Esson, 埃松, 325.
 Euthydemus, 欧忒德摩斯, 30.

F

Fajans, 法扬斯, 358.
 Faraday, 法拉第, 179, 182, 188—191, 193, 199, 204, 212, 274.
 Favre, 法佛埃, 328.
 Fischer, E., 费歇尔(爱米尔), 305, 307, 310—312, 318—319.
 Fischer, E. G., 费歇尔(恩斯特·哥特弗里特), 163, 178.
 Fischer, H., 费歇尔, 320.
 Fittig 费悌希, 292, 316.
 Fludd, 福腊德, 82.
 Fourcroy, 弗尔克拉, 130, 134, 136, 147, 152, 177, 185, 216, 223.
 Fownes, 佛温斯, 262, 313.
 Foster, C., 福斯特, 345.
 Frankland, 富兰克兰, 273, 274, 275—278, 280, 286, 288, 290, 294, 297—298, 317, 321.
 Franklin, 富兰克林, 110.
 Frederick, II, 腓特烈大帝, 34.
 Fresenius, 夫赖森纽, 214.
 Friedrich Wilhelm of Brandenburg, 布兰登堡的腓特烈·威廉, 51.
 Friedel, 付利德尔, 281, 318.

G

Gadolin, 加多林, 89.
 Gahn, 甘, 109, 149, 151.

Galen, 伽伦, 15, 41, 44, 51.
 Garden, 伽尔顿, 293.
 Gassendi, 伽桑第, 166.
 Gaudin, 高丁, 210.
 Gay - Lussac, 盖 - 吕萨克, 186, 188, 189, 204—205, 209, 212, 214, 219, 221, 223, 227, 229, 237, 240, 295, 323.
 Geber, 给伯尔, 28, 40.
 Gengembre, 让惹布莱, 178.
 Geoffroy, 日奥孚拉, 147, 177, 322.
 Gerhardt, 热拉尔, 244—245, 248, 251, 252—256, 258—259, 261, 263—268, 269, 274, 276, 278, 283, 285—289, 294—295, 297—298.
 Geuther, 哥依特, 294, 317.
 Gibbs, 吉布斯, 330—331, 339.
 Gibson, 吉本生, 321.
 Giesel, 吉塞尔, 357.
 Girtanner, 吉尔谭纳, 136.
 Gladstone, 格拉斯通, 316, 324.
 Glaser, 格莱塞, 317—318.
 Glauber, 格劳伯, 57, 63, 67, 322.
 Gmelin, 格美林, 198, 211, 214, 230, 232, 250, 256, 295.
 Gobet, 戈贝, 84.
 Goethe, 哥德, 343.
 Gopal Krishna, 哥柏尔·克里希那, 31.
 Gough, J., 果夫, 168.
 Graebe, 格瑞伯, 276, 293, 317, 318.

Graham, 格雷姆, 237, 245, 248, 262, 270, 352.

Gregor, 格里高, 178.

Gregory, 格里高里, 252.

Gren, 格伦, 88.

Griess, 格里斯, 281, 316.

Grignard, 格林亚, 320.

Grosse Kürfürst, 大选侯, 61.

Grothuss, 格劳图斯, 194.

Guericke, 葛利克, 69.

Guettard, 盖塔尔, 122.

Guldberg, 古德堡, 325, 326, 339.

Guye, 居伊, 343.

Guyton 见 Morveau.

H

Haga, 芳贺, 353.

Haber, 哈柏, 341.

Hales, 黑尔斯, 90—92, 95, 113, 125, 148, 150.

Haller, 哈勒, 317.

Hamerus, Poppius, 汗梅禄·波皮乌斯, 81.

Hambly, 汗姆保, 353.

Hantzscher, 韩齐, 319, 355.

Hapelius, 哈比流斯, 86.

Harcourt, 哈顾尔, 325.

Harden, 哈尔顿, 179—180, 182, 184.

Harun al - Rashid, 呵伦·阿尔 - 赖世德, 28.

Hassenfratz, 哈森夫拉茨, 134.

Hausmann, 豪斯曼, 269.

Haüy, 阿羽伊, 300.

Helmholtz, 亥姆霍兹, 328, 338.

Helmont, van, 范·海尔孟, 44, 63, 69, 70, 72, 82—83, 87, 90, 95, 97, 104, 124, 130, 132, 148.

Hennell, 亨耐尔, 284.

Henry, W., 亨利(威廉), 171, 173, 324.

Henry, W. C., 亨利, 170, 173.

Herakleitos, 赫拉克利特, 13, 25.

Hermes, 赫尔美斯, 20, 23.

Herschel, 赫瑟尔, 301.

Hess, 盖斯, 160, 327—328.

Hevesy, 海威赛, 360.

Higgins, B., 息金斯(布莱昂), 146, 149, 166.

Higgins, W., 息金斯(威廉), 149, 166, 178.

Hisinger, 息辛格, 191, 194, 197.

Hindenburg, 亨登堡, 89.

Hippocrates, 希波克利特, 44.

Hittorf, 希托夫, 334, 340, 357.

Hoefer, 侯费尔, 26.

Hoff, van 't, 范特荷夫, 274, 302—306, 315, 317, 327, 329, 333—334, 377, 340.

Hofmann, A. W., 荷夫曼, 227, 248, 260—262, 270, 276, 290, 297, 310, 321, 353.

Hoffmann, F., 霍夫曼, 148—150.

Homberg, 荷姆别尔格, 149—150.

Hooke, 胡克, 65, 73, 78—81, 83—

85, 107, 130, 148.
 Horstmann, 豪斯特曼, 324, 328—
 329, 339.
 Huai-nanTzu, 淮南子, 33.
 Hückel, 尤格尔, 336.
 Humboldt, 洪保德, 223, 226.
 Hund, 洪德, 375.

I

Ingen – Housz, 因根 – 呼什, 116.
 Isaac of Holland, 荷兰的以撒, 56.

J

Jābir ibn Hayyān, 贾比尔·伊本·
 海扬, 28, 63.
 Jacquin, 雅克昆, 97.
 John George of Saxony, 萨克逊的
 约翰·乔治, 61.
 John of Holland, 荷兰的约翰, 56.
 Joliot, 约里奥, 378.
 Jonson, B., 约生, 34.
 Juncker, 詹刻尔, 49.
 Junge, 荣格, 69.
 Jussieu, de, 于梭, 122.

K

Kanāda, 蹇拿陀, 31.
 Kane, 卡恩, 233, 237, 276.
 Kant, 康德, 161.
 Kapila, 迦昆罗, 30.
 Keir, 凯尔, 143.
 Kekulé, 凯库勒, 253, 255—256,

258, 266, 274, 279, 286, 287,
 290—292, 294, 298, 302, 304,
 307, 309, 310, 329, 341, 369.
 Kelvin, Lord, 凯尔文勋爵, 338.
 Kerr, 克尔, 180, 182.
 kidd, 基德, 293.
 Kirchhoff, 克希荷夫, 236.
 Kirwan, 刻尔万, 121, 135, 137,
 139, 146—147, 149, 151, 162,
 178.
 Klaproth, 克拉普洛特, 178, 202.
 Knorr, 克诺尔, 310, 319, 320.
 Kohlrausch, 柯尔劳什, 334.
 Ko Hung, 葛洪, 34, 63.
 Kolbe, 柯尔伯, 245, 268, 273,
 274—281, 284, 290, 294, 297,
 321.
 Komppa, 科姆巴, 317, 321.
 Kopp, 柯普, 329, 338.
 Körner, 库尔奈, 292—293, 317.
 Kossel, 柯塞尔, 361, 366, 380.
 Kraft, 克拉夫特, 62.
 Kunckel, 昆刻尔, 61, 64, 75—76,
 153.

L

Laar, 拉尔, 310.
 La Caille, 拉·凯伊, 122.
 Ladenburg, 拉顿堡, 317.
 Lagrange, 拉格朗日, 133.
 Landolt, 兰道特, 316.
 Langmuir, 朗缪尔, 362, 363, 366,
 380.

Lao Tzu,老子,33.
 Laplace,拉普拉斯,132,147.
 Lapworth,拉普瓦尔斯,321.
 Lasseré,拉塞莱,75.
 Laurent,罗朗,240,245,248,
 250—251,255,258,262,269,
 270,276,293,296.
 Lavoisier,拉瓦锡,83,89,94,97,
 104,111,122f.,140,144—
 147,151—152,154,175,177,
 180,182—183,185,196,218,
 219,235,327.
 Le Bel,勒·贝尔,302,304,316,
 340.
 Leblanc,勒布朗,269,275.
 Le Chatelier,勒·夏特里埃,341.
 Le Févre,勒·费佛尔,56,59,81.
 Lemery,莱梅里,59,64,74—75,
 146,149,166.
 Leonardo da Vinci,列奥那多·达·
 芬奇,65.
 Le Royer,勒·鲁瓦尔,226.
 Leukippos,留基波,164.
 Lewis, G. N.,路易斯(吉尔伯特·
 牛顿),361,366,380.
 Lewis, W.,路易斯,98.
 Libavius,李巴威乌斯,56,63,
 145,148.
 Liebermann,李别尔曼,293,318.
 Liebig,李比希,197,201,203,214,
 221,223,228,232—234,237,
 238,240,242,243,245,247,
 250,251,252,254,260—265,
 269,270,274,276,283,286,
 287,295—297,307,311.
 Limpach,李姆巴赫,317.
 Lindsay,林德赛,112.
 Liu Nan,刘安,33.
 Lomonosov,罗莫诺索夫,134,159.
 Lorentz,洛伦兹,316.
 Lorenz,洛伦兹,316.
 Lower,娄威,83.
 Lowry,娄里,331,376.
 Lucretius,卢克莱修,165.
 Lully,陆里,39.

M

Macbride,麦克布莱德,99.
 Macquer,马凯,88,132,136,144,
 149,152.
 Magnus, G.,马格努,134.
 Malaguti,马拉古地,242—243,
 269,275.
 Marcus Graecus,希腊人马克,40.
 Maria,玛丽,21.
 Marggraf,马格拉夫,96,125,149,
 150.
 Marignac,马利纳克,353.
 Mariotte,马里沃特,72.
 Martius,马尔修斯,270.
 Marum, van,范·马隆,146.
 Maxwell,麦克斯韦,330.
 Mayerne 见 Turquet.
 Mayow,梅犹,51,65,80,107,113,
 130,133,134,148,177,322.
 Meinecke,梅奈克,210.

Meldrum, 梅德隆, 182.

Melsens, 梅尔森, 244, 275, 296.

Mendelejeff, 门捷列夫, 344, 346, 348—349, 352, 354.

Mène, 麦纳, 281.

Menozzi, 曼诺齐, 317.

Meusnier, 墨斯尼埃, 145.

Meyer, G., 迈耶尔, 320.

Meyer, E. von, 迈耶尔(恩斯特·封), 230.

Meyer, J. F., 迈耶尔(J. F.), 89.

Meyer, J. T., 迈耶尔, 89.

Meyer, Kurt, 迈耶尔(库尔特), 318.

Meyer, L., 迈耶尔(洛塔尔), 169, 256, 273, 291, 309, 342, 346, 348—349, 354.

Meyer, V., 迈耶尔(维克托), 307, 312, 318.

Meyerhoffer, 迈耶尔荷费尔, 304.

Mithra, 米斯拉, 23.

Mitscherlich, 米希尔里希, 202, 213, 260, 265, 300.

Mochos, 墨柯, 164.

Moissan, 莫瓦桑, 188, 350—351, 354.

Moitrel d' Element, 莫瓦垂·德勒孟, 90.

Monge, 蒙日, 145.

Montesson, Mme de, 德·蒙太松夫人, 165.

Morgan, G. T., 莫尔根, 321.

Morveau, Guyton de, 莫尔渥, 格于东·德, 88, 131, 134, 152, 162, 218.

Mosander, 莫桑德尔, 194.

Moseley, 莫斯雷, 360, 361, 380.

Mosso, 莫索, 10.

Muirhead, 缪尔海德, 153.

Murray, 莫累, 197.

Mynsicht, 曼次施特, 44.

N

Nāgārjuna, 伽曷树那, 31.

Napoleon, 拿破仑, 155, 182, 188, 300.

Neri, 耐利, 62.

Nernst, 能斯特, 329, 337, 338, 340, 341.

Neumann, 诺依曼, 149, 150.

Neustadt, 诺施塔德, 341.

Newlands, 纽兰兹, 344, 354.

Newton, 牛顿, 91, 100, 166, 169, 170, 322.

Nicolaus of Cusa, 古萨的尼古劳, 52.

Noddack, 诺达克, 360.

O

Odling, 奥德林, 266, 287—288, 344, 345.

Olympiodoros, 奥林皮奥多洛斯, 21.

Onnes, 奥涅斯, 339, 341.

Oporinus, 奥包林努斯, 42.

Origen, 奥里津, 23.
 Ostermeyer, 奥斯特迈耶尔, 317.
 Ostwald, 奥斯特瓦尔德, 303—
 304, 334, 336—337, 340.

P

Packe, 帕克, 57.
 Patañjali, 潘丹贾利, 31.
 Paracelsus, 巴拉塞尔士, 41, 46,
 49, 51, 53, 56, 63, 74.
 Pasteur, 巴斯德, 230, 300, 301,
 304, 311, 315.
 Pauli, 泡利, 363, 381.
 Pauling, L., 鲍林, 369, 380.
 Pebal, 贝巴尔, 188, 329.
 Pechmann, von, 封, 贝施曼, 316.
 Peligot, 贝立果, 227, 233, 269.
 Pelletier, 波列悌爱, 220.
 Penny, 本尼, 214, 342.
 Perkin, junr., 小普尔金, 306, 317,
 320, 321.
 Perkin, senr., 老普尔金, 317.
 Perkins, 普尔金斯, 366, 380.
 Petit, 柏蒂, 206, 213, 271.
 Petrie, 彼特立, 10, 13.
 Pfeffer, 菲菲尔, 331, 333.
 Philo of Byzantium, 拜占廷的费
 洛, 82.
 Piria, 皮立亚, 256.
 Planck, 普朗克, 334, 338, 361,
 374.
 Plato, 柏拉图, 8, 13.
 Playfair, 普雷费尔, 236, 274.

Pliny, 普林尼, 16, 76.
 Plotinuo, 普罗提诺, 19.
 Plücker, 普吕柯尔, 179, 351, 379.
 Plutarch, 普卢塔克, 20.
 Pontin, 邦定, 184.
 Pope, 波普, 307, 321.
 Poppius, 波比乌斯, 81.
 Pott, 包特, 149, 150.
 Prevost, 普列伏, 226.
 Price, 普莱斯, 110.
 Priestley, 普里斯特利, 72, 90—
 91, 93, 99, 103, 104—105,
 110, 123, 126—129, 133,
 136—140, 142—142, 149,
 151—152, 232.

Proklos, 普洛克洛斯, 28.

Proust, 普卢斯, 153, 177, 323.

Prout, 普劳特, 210, 213, 342.

R

Ramsey, 拉姆赛, 142, 349, 351—
 352, 354.
 Raoult, 拉乌尔, 331, 332—334,
 336, 340.
 Raschig, 拉施希, 354.
 Rayleigh, Lord, 累利勋爵, 142,
 352, 354.
 Rāzī, 拉齐, 28, 63.
 Read, 李德, 321.
 Regener, 列瑞纳, 357.
 Regnault, 瑞瑙, 234, 251, 274.
 Reichenbach, 莱亨巴赫, 250.
 Rey, 莱, 84, 146, 148.

Rhases, 拉西斯, 28, 63.
 Richards, 理查兹, 342, 355, 358, 380.
 Richter, 李希特尔, 89, 160, 161, 174, 178, 200.
 Robert of Chester, 柴斯特的罗伯特, 34.
 Robinson, E., 罗宾逊, 168.
 Robiquet, 罗比凯, 228.
 Robison, 罗比逊, 94.
 Rodger, 罗杰尔, 353.
 Roozeboom, 鲁兹波姆, 330—331, 339.
 Roscoe, 罗斯科, 236, 238, 316, 338, 350, 352, 354.
 Rose, 罗斯, 214, 276, 323.
 Rossignol, le, 勒·罗西诺尔, 341.
 Rouelle, G. F., 卢埃(吉乐姆·佛朗斯瓦), 122, 149, 150, 152.
 Rouelle, H. M., 卢埃(希莱尔·玛尔丁), 150.
 Rous, 陆斯, 44.
 Rücker, 吕柯尔, 364.
 Ruff, 卢夫, 366.
 Rumford, 伦福德, 181.
 Runge, 隆格, 250, 313.
 Rush, 拉士, 94.
 Ruska, 茹斯卡, 34.
 Russell, 罗素, 358.
 Rutherford, D., 卢瑟福(丹聂尔), 119, 151.
 Rutherford, Lord 卢瑟福勋爵, 357, 359, 360—361, 378, 381.

S

Sabatier, 萨巴梯埃, 321.
 Sainte-Gilles, 圣·日尔, 284, 295, 325, 327.
 Sāngadhara, 沙拉迦得哈拉, 31.
 Saussure, N. T. de, 索绪尔, 226.
 Scheele, 舍勒, 82, 104, 116, 119, 120, 125, 126—129, 133, 147, 149, 151, 156, 187, 217, 221, 224, 232.
 Scheffer, 舍费尔, 88, 89.
 Scherr, 设尔, 379.
 Schiel, 席尔, 259.
 Schmidt, 施米特, 219, 357.
 Schorlemmer, 绍莱美尔, 255, 278, 316, 352.
 Schrödinger, 薛丁格, 374, 376, 381.
 Scot, M., 斯科特, 34.
 Schubert, 舒伯特, 320.
 Seaborg, 锡堡, 379.
 Seguin, 塞贡, 134, 147.
 Senebier, 塞纳比埃, 116.
 Sennert, 森纳尔, 86.
 Sertürner, 塞尔杜纳, 220.
 Shelburne, 设尔本, 110—112, 126.
 Sidgwick, 西奇威克, 368, 373, 380.
 Silbermann, 设尔柏曼, 328.
 Sina, ibn, 见 Avicenna.
 Smeth, 斯迈斯, 97.

Smiles, 斯密尔, 354.
 Smith, 史密斯, 369.
 Soddy, 索狄, 354, 357—358, 380.
 Sommerfeld, A., 宋末弗, 363.
 Soubeiran, 苏贝兰, 234.
 Stahl, 史塔尔, 77, 85, 86—88,
 118, 148, 219, 322.
 Stas, 斯塔, 342, 353, 355.
 Stassert, 斯塔塞尔, 52.
 Stenhouse, 斯登豪斯, 286.
 Stephanos, 斯梯藩诺斯, 21.
 Stock, 斯托克, 355.
 Stoney, 斯托尼, 357.
 Strabo, 斯特拉波, 6, 164.
 Strecker, 斯切刻尔, 294.
 Susruta, 妙闻, 30.
 Sylvius, 息尔微乌斯, 54, 64.
 Synesius, 辛内修斯, 21.

T

Tachenius, 塔沈纽斯, 60, 64, 222.
 Tafel, 塔费尔, 310.
 Tauler, 陶乐, 44.
 Taylor, 泰勒, 233.
 Thales, 泰勒斯, 13.
 Than, 丹, 329.
 Thenard, 泰纳尔, 186, 189, 212,
 219, 223, 295.
 Theophrastos, 提奥夫拉斯托斯,
 14, 16.
 Theophilus, 提奥菲陆斯, 40.
 Theosebeia, 提奥塞贝雅, 21.
 Thiele, 梯尔, 320.

Thölde, 多尔德, 55, 63.
 Thomas à Kempis, 肯毕的托玛斯,
 44.
 Thomas Aquinas, 托马斯·阿奎那,
 36.
 Thompson, B., 汤普逊, 181.
 Thomsen, 汤姆森, 328.
 Thomson, J. J. 汤姆逊, 357, 359,
 379, 380.
 Thomson, T., 汤姆逊, 159, 160,
 170, 172—174, 179, 197,
 210—211, 214, 216, 229.
 Thorpe, J. F., 梭普(约瑟林·费尔
 德), 320, 321.
 Thorpe, T. E. 梭普(托玛斯·爱德
 华), 353.
 Thoth, 托特, 20.
 Tickle, 梯刻尔, 310.
 Tiedemann, 梯德曼, 214.
 Tilden, 悅尔登, 258.
 Tollens, 陶伦斯, 292, 316.
 Travers, 屈拉弗斯, 352, 354.
 Turgot, 杜尔阁, 122.
 Turner, E., 特尔涅, 197, 214, 245,
 342.
 Turner of Liverpool, 利物浦的特尔
 涅, 110.
 Turquet de Mayerne, 杜尔凯·德·
 麦尔内, 74.
 Tutton, 图通, 353.

U

Urey, 尤利, 360.

V

Vagbhata, 瓦格巴达, 31.
 Valerius Cordus, 法勒留斯·考杜斯, 217.
 Valentine, 见 Basil.
 Vauquelin, 湿克林, 147, 177, 178, 216, 223.
 Venel, 芬涅尔, 88.
 Vieille, 维埃耶, 283.
 Vincent of Beauvais, 玻末的芬森, 37.
 Vital du Four, 维塔·丢·富尔, 39.
 Vitruvius, 15.
 Volhard, 弗尔哈德, 318.
 Volta, 伏打, 190, 191.
 Vries, de, 德·弗利斯, 333.

W

Waage, 瓦格, 325, 339.
 Waals, van der, 范·德·瓦尔斯, 330, 338.
 Walker, 瓦克尔, 302, 341.
 Wallach, 瓦拉赫, 305—306, 317.
 Wanklyn, 万克林, 278.
 Warltire, 瓦尔泰尔, 117, 129, 136, 138, 151.
 Watt, 瓦特, 95, 121, 137, 143, 145, 180.
 Wei Po Yang, 魏伯阳, 34.
 Wedgwood, 魏池武德, 111.
 Wen Wang, 文王, 32.

Wenzel, 温采尔, 97, 120, 160, 178, 323.

Werner, 维尔纳, 319, 355, 362, 364, 370, 373, 380.

Whewell, 怀魏尔, 194.

Wieglob, 威克里布, 97, 136, 152.

Wilbrand, 威尔布兰德, 291.

Wilhelmy, 威廉米, 324.

Williamson, 威廉姆逊, 253, 256, 262, 264—266, 271, 287—288, 297, 324, 352.

Willis, 威利斯, 51, 59, 78, 81, 148.

Willstätter, 威尔斯退特, 320.

Wilson, 威尔逊, 251.

Windler, 温德勒, 251.

Wislicenus, 威斯利采纽斯, 305, 317.

Wöhler, 孚勒, 196, 203, 216, 221, 230, 232, 235, 237, 238, 243—244, 251, 259, 295, 311, 350.

Wollaston, 湿拉斯顿, 157—158, 178, 202.

Woulfe, 乌尔夫, 269.

Wren, 瑞恩, 66.

Wurtz, 武兹, 256, 261, 276, 281—282, 283, 288, 295, 297, 302.

Wu-ti, 武帝, 33.

X

Xenophanes, 色诺芬尼, 164.

Y

Yasodhara, 约梭哈拉, 31.

Young, A., 杨(亚瑟), 146.
Young, S., 杨(悉尼), 354.

Zosimos, 左世谋斯, 20, 21—25,
63.

Z

Zeno, 芝诺, 164.

